ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

91. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

EINUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 267 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 19. September 1934.

Seite

Hanns Körwien, Die Dispersion des Heliums im Grundzustand nach der Wellenmechanik. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1934) . 1

W. Gerlach und **K. Siebertz,** Über Edelgas-Quecksilberlampen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1934) 37

J. Ambrosen, Über den aktiven Phosphor und das Energiespektrum seiner β-Strahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1934) . . . 43

Horst Grünert, Die elektrolytische Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1934) 49

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934.) 70

M. N. Podaschewsky, Über die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzkristalles. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934) 97

Béla v. Sz. Nagy, Ein Verfahren zur Gewinnung von Atomformfaktoren. (Eingegangen am 21. Juli 1934) 105

T. I. Câmpan, Über die Stromverteilung an der Kathode einer Glimmentladung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1934) 111

G. Mönch, Voltaspannung und Thermospannung des Cu_2O. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1934) 124

H. Beutler, Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VII. Das Rubidiumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(4p)^6$-Schale (Rb I^b). (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934) 131

H. Beutler und **W. Demeter,** Über die Absorptionsserien des Thallium-Bogenspektrums (Tl I) und ihren Störungsterm $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1\cdot 2}$. (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934) 143

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 2. Oktober 1934.

Felix Jentzsch und **Hans Steps,** Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1934) 151

J. C. Jacobsen, Eine Vorrichtung zur Messung schwacher Ionisierungsströme. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1934) 167

Walter Glaser, Stationäre Trägheitsfelder in beschleunigten Bezugssystemen. (Eingegangen am 21. Juli 1934) 169

Werner Braunbek, Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektolyt als Kathode. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934) . . . 184

H. Beutler und **W. Demeter,** Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VIII. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der $(6s)^2$-Schale (Tl I^b). (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934) 202

H. Beutler und **W. Demeter,** Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. IX. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Tl I^c). Anhang: Vergleich des Tl I^c-Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934) 218

Wilhelm Woltersdorff, Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1934) 230

G. Mönch und **R. Stühler,** Beiträge zum Kristallphotoeffekt. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1934) 253

G. Mönch, Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1934) 264

Hans Barth, Über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ Å und das Kernmoment der Cäsiumatome. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934) 272

P. Jordan, Austauschprobleme und zweite Quantelung. (Eingegangen am 3. August 1934) 284

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 5. Oktober 1934.

E. David, Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1934) 289

F. Seidl, Elektrische Leitfähigkeit von Bernstein bei verschiedenen Drucken. (Nach Versuchen in Gemeinschaft mit A. Schestag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934) 318

M. Herzberger, Über ein Dualitätsprinzip in der Optik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1934) 323

Otto Pip, Über das anodische Verhalten des Thalliums in den Halogenwasserstoffsäuren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1934) 329

Seite

Gerhard Apelt, Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934) 336

Gerhard Thierbach, Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934) 344

Witold Jacyna (Jacyno), Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934) 349

Witold Jacyna (Jacyno), Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems der präliminaren Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung. (Eingegangen am 11. August 1934) . . 353

Janina Świętosławska, Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934) . 354

J. Mattauch, Zur Systematik der Isotopen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1934) 361

G. Hettner, R. Pohlman und **H. J. Schumacher**, Die Struktur des Ozon-Moleküls und seine Banden im Ultrarot. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934) 372

G. Herzberg und **J. W. T. Spinks**, Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (C_2H_2). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934) 386

Hans Bomke, Über die Natur der metallischen Bindung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934) 400

G. Tammann, Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und seiner KJ-Lösungen von der Temperatur. (Eingeg. am 9. August 1934) 410

E. Hiedemann und **N. Seifen**, Optischer Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes und der starken Abflachung seiner Resonanzkurve durch Flüssigkeitsdämpfung. Mit 2 Abbildungen. (Eingeg. am 13. August 1934) 413

Ch. Bachem und **E. Hiedemann**, Einige Interferenzversuche mit Ultraschallwellen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934) 418

A. Becker und **Ilsemarie Schaper**, Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegang. am 20. August 1934) 422

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 12. Oktober 1934.

K. W. Meißner, O. Bartelt und **L. Eckstein**, Über das Selen-Bogenspektrum Se I. (Eingegangen am 18. August 1934) 427

O. Bartelt, Zur Kenntnis des Selen-Funkenspektrums Se II. (Eingegangen am 18. August 1934) 444

A. K. Sen Gupta, Das Bandenspektrum des Manganoxyds. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Juni 1934) 471

Seite

Kurt Mie, Über Resonanz-Bandenzüge des HD-Wasserstoffs im Gebiet 1650 bis 1000 Å. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934) 475

R. Jaeckel, Versuche mit Neutronen aus Aluminium und Beryllium. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934) 493

Günther Rodloff, Über die Ultraviolettabsorption an Kaliumnitrat, Nitriten und Schwefelkohlenstoff bei tiefen Temperaturen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1934) 511

H. Lay, Die Fluoreszenzausbeute des L-Gebiets. (Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934) 533

H. Lay, Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen. (Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.) (Eingegangen am 6. August 1934) 551

R. Hellmann, Der Koeffizient der Elektronenionisierung für Stickstoff bei geringem Druck. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1934) 556

R. Hellmann, Die Quarzlampe als Vorionisator. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1934) 569

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 14. Oktober 1934.

Kurt Helbig, Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle. Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1934) . . . 573

Edgar Poser, Farbzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. August 1934) 593

S. Mrozowski, Absorptionsmessungen in den Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1934) . . . 600

Reinhold Fürth und **Rudolf Zuber,** Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VI. Die Neukonstruktion eines Mikrodiffusionsapparates zur Diffusionsmessung an ungefärbten und gefärbten Flüssigkeiten. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) 609

Kurt Sitte, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VII. Über eine Abänderung der Zuberschen Mikrodiffusionsmethode zur Diffusionsmessung bei sehr kleinen Konzentrationen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) 617

Kurt Sitte, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VIII. Zur Theorie der „Grenzschicht" verdünnter Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) 622

Seite

Kurt Sitte, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IX. Experimente über die gegenseitige Diffusion verdünnter Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) 642

Kurt Sitte, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. X. Theoretische Bemerkungen über die Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1934) 651

R. Deaglio, Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1934) . . 657

E. Perucca, Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1934) 660

R. Bechmann, Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Medien, insbesondere in Quarz mittels piezoelektrischer Erregung. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft, Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934) 670

Walter Bünger, Über die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1934) 679

Johannes Jaumann und **Viktor Stipa,** Eine neue Methode zur Messung der Elektrostriktion von Gasen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1934) 685

R. C. Majumdar, Die Transportphänomene in einem ionisierten Gas. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1934) 706

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 23. Oktober 1934.

Johannes Picht, Das Huygenssche Prinzip in Anwendung auf Zylinderwellen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1934) 717

A. Güntherschulze, Der Ionenmanteleffekt in Gasentladungen. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. September 1934) 724

W. v. Meyeren, Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken. II. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934) 727

Aug. Upmark, Elektrische Spitzenwirkungen bei sphärischen Leitern atomarer und subatomarer Größe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. August 1934) 737

H. Ludloff, Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die im ganzen Temperaturgebiet gültig ist. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934) 742

Gunnar Steensholt, Über die Stabilität der Ionengitter. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1934) 765

G. Zimmermann, Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) (Eingegangen am 14. September 1934) 767

Seite

R. Suhrmann und **A. Schallamach**, Über die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes reiner und mit Fremdatomen besetzter Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934) 775

W. Scheib und **K. Hedfeld**, Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10381 Å. (Eingegangen am 15. September 1934) 792

R. Döpel, Atomzertrümmerungsversuche mit H und He an leichten Elementen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1934) 796

G. Hertz, Ein Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1934) 810

Carl Leiss, Bemerkungen über die Lichtstärke bei Spektralapparaten, Spektrographen und Monochromatoren. (Eingegangen am 23. August 1934) . . 816

Takesi Hayasi, Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Theorie der Magnetostriktion." (Eingegangen am 6. April 1934) 818

Ludwig Baumgardt, Berichtigung zu dem Artikel: Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches 819

Autorenregister 820

Die Dispersion des Heliums im Grundzustand nach der Wellenmechanik.

Von **Hanns Körwien** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1934.)

1. Um die Dispersion des He im Grundzustande nach der Wellenmechanik zu berechnen, wurden die Dispersionsstärken, d. h. die F-Werte für das diskrete und kontinuierliche Spektrum ermittelt. Dabei wurde für den Grundzustand eine Hylleraassche Eigenfunktion (1. und 2. Näherung) benutzt. Die Eigenfunktionen der P-Zustände und des Kontinuums wurden im allgemeinen durch Wasserstoff-Eigenfunktionen approximiert. Nur für die beiden ersten P-Zustände wurden zur Korrektion ebenfalls von Hylleraas angegebene genauere Eigenfunktionen benutzt. Die F-Summe $\sum_k F_{ki}$ erhält in 2. (korrigierter) Näherung den Wert 0,456. Das F-Integral $\int_0^\infty \frac{dF}{dx}\,dx$ ergibt in 2. Näherung 1,56. Der F-Summensatz, der für $\sum_k F_{ki} + \int_0^\infty \frac{dF}{dx}\,dx$ den Wert 2 verlangt, ist (in der 2. korrigierten Näherung) mit einer Abweichung von etwa 3% erfüllt. — 2. Mit Hilfe der berechneten Dispersionsstärken wurde die Dispersionskurve für einfallendes Licht von $\lambda_e = 2303$ bis $\lambda_e = 6438$ berechnet. Während der Anteil der Dispersionsstärken des diskreten und kontinuierlichen Spektrums sich wie $0{,}456 : 1{,}56 = 1 : 3{,}4$ verhält, ist das Verhältnis der Anteile an der Dispersion $\sim 1:1$. Es ergibt sich eine Differenz von 3% zwischen Beobachtung und Berechnung. Dabei wurde auch noch, im Anschluß an Vinti, eine Abschätzung des Dispersionsbeitrages der Übergänge in doppelt erregte Zustände vorgenommen. Wie zu erwarten, war dieser Betrag gering. — 3. Die berechnete Dielektrizitätskonstante 1,00006953 stimmt auffallend gut mit dem Beobachtungswert 1,0000693 überein.

Einleitung.

Durch korrespondenzmäßige Umdeutung und „Verschärfung" der klassischen Formeln (Ersatz der „mechanischen" Eigenfrequenzen durch die Sprungfrequenzen, der klassischen Amplituden durch die entsprechende „Übergangsamplitude", der Differentialquotienten nach den Wirkungsvariablen durch geeignet gebildete Differenzenquotienten) gelangten R. Ladenburg[1]), H. A. Kramers[2]) und schließlich H. A. Kramers und W. Heisenberg[3]) zu einer Dispersionsformel für Gase, die für den Grund-

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; **48**, 15, 1928. — [2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924. — [3]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

zustand des betrachteten Moleküls (Fortfall der negativen Dispersionsglieder) die folgende Gestalt besitzt:

$$n^2 - 1 = \frac{N_i \cdot e^2}{\pi \cdot m_0} \left\{ \sum_k \frac{F_{ki}}{\nu_{ki}^2 - \nu_e^2} + \int_{\nu = \nu_g}^{\infty} \frac{\frac{dF}{d\nu} d\nu}{\nu^2 - \nu_e^2} \right\}. \tag{1}$$

Genau dieselbe Formel ergibt sich auch nach der Quantenmechanik[1]). In obiger Formel bedeuten: N_i = Zahl der Atome (oder Moleküle) im Grundzustand, e, m_0 Ladung und Masse des Elektrons, ν_e die Schwingungszahl der einfallenden Welle, die ν_{ki} die Absorptionsfrequenzen des Grundzustandes, ν_g die Grenzfrequenz. Ferner sind $\frac{dF}{d\nu} d\nu$ bzw. F_{ki} die Dispersionsstärken des kontinuierlichen bzw. des Linienspektrums. Nach der zuerst von Ladenburg aufgestellten Beziehung ist

$$F_{ki} = \frac{1}{3} \frac{g_k}{g_i} \cdot A_{ki} \cdot \tau, \tag{2}$$

g_k/g_i ist das Verhältnis der statistischen Gewichte der Zustände k und i und

$$A_{ki} = \frac{64 \pi^4 \cdot e^2 \cdot \nu_{ki}^3}{3 c^3 \cdot h} \{ |x_{ki}|^2 + |y_{ki}|^2 + |z_{ki}|^2 \} \tag{3}$$

die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang $k \to i$, wobei x_{ki}, y_{ki}, z_{ki} die Matrixelemente der Koordinaten bedeuten. Ferner ist

$$\tau = \frac{3 m_0 \cdot c^3}{8 \pi^2 e^2 \cdot \nu_{ki}^2} \tag{4}$$

die Abklingungszeit eines klassischen Oszillators von der Eigenfrequenz ν_{ki}. Aus (2), (3) und (4) folgt für unentartete Zustände:

$$F_{ki} = \frac{8 \pi^2 m_0 \cdot \nu_{ki}}{3 h} \{ |x_{ki}|^2 + |y_{ki}|^2 + |z_{ki}|^2 \}. \tag{5}$$

Für das kontinuierliche Spektrum ist dagegen

$$\frac{dF}{d\nu} = \frac{8 \pi^2 \cdot m_0 \cdot \nu}{3 h} \{ |x_{\text{kont.}, i}|^2 + |y_{\text{kont.}, i}|^2 + |z_{\text{kont.}, i}|^2 \}, \tag{5a}$$

wo ν die Frequenz ist, die dem Übergang Grundzustand → Kontinuum entspricht.

In der folgenden Arbeit ist die Dispersion des normalen Heliumatoms im Grundzustand $1\,^1S$ berechnet. Im ersten Teil werden die zur Berechnung notwendigen Energien und Übergangsfrequenzen (Grundzustand und ^1P-Terme) zusammengestellt. Im zweiten Teil erfolgt die Berechnung

[1]) M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **35**, 565, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 119, 127, 1926.

der F-Werte, sowohl für das diskrete wie für das kontinuierliche Spektrum. Bei der Berechnung der Matrixelemente verwenden wir dabei für den Grundzustand verschiedene Näherungen der von E. Hylleraas[1]) gegebenen Eigenfunktionen, für die angeregten Zustände ($n\,^1P$ und Kontinuum) dagegen im allgemeinen Eigenfunktionen, die aus Wasserstoffeigenfunktionen aufgebaut sind. Nur für die Zustände $2\,^1P$ und $3\,^1P$ konnten wir uns der neuen von Hylleraas[2]) angegebenen Heliumeigenfunktionen bedienen. Im dritten Teil wird die Dispersionskurve des Heliums und seine Dielektrizitätskonstante berechnet und mit dem Erfahrungswert verglichen. Als die vorliegende Arbeit schon fast abgeschlossen war, lernten wir die Arbeiten von J. P. Vinti[3]) und J. A. Wheeler[4]) kennen, in denen ebenfalls die F-Werte für das diskrete und kontinuierliche Spektrum des Heliums im Grundzustand berechnet werden, wobei besonders auch auf die Übergänge aus dem Grundzustand in die „doppelt angeregten" Zustände Rücksicht genommen wird (Sprung beider Elektronen). Der Vergleich mit diesen Arbeiten erlaubte eine erwünschte Kontrolle unserer Resultate.

1. Zusammenstellung der Werte für die Energien und Frequenzen.

Den Grundzustand $1\,^1S$ von Helium hat Hylleraas[5]) sehr genau berechnet:

$$E_0 = -0{,}45162 \cdot 4\,Rh = -1{,}80648\,Rh. \tag{6a}$$

Dieser berechnete Wert stimmt mit dem experimentellen weitestgehend überein. Die Werte für die $E_{n\,P}$ wurden aus gemessenen Werten ermittelt, und zwar unter Benutzung einer von Hylleraas[6]) angegebenen Mittelwertformel

$$E = -\frac{\mathrm{Rh}}{(n - \varepsilon + \delta)^2}, \tag{6b}$$

wo n = Hauptquantenzahl, ε = Mittelwert, $+\delta$ = Paraaufspaltung bedeutet. Die Energiewerte der höheren Zustände (von $E_{9\,P}$ an) wurden wasserstoffähnlich unter Anwendung der Formel

$$E^{(\mathrm{He})} = -\mathrm{Rh}\left\{\frac{4}{1^2} + \frac{1}{n^2}\right\} \tag{6c}$$

behandelt.

In Tabelle 1 sind in der zweiten Spalte die Frequenzwerte zusammengestellt, die aus der Beziehung

$$\nu = \frac{E^{(\mathrm{He})}_{n\,^1P} - E^{(\mathrm{He})}_{1\,^1S}}{h} \tag{7}$$

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929. — [2]) E. A. Hylleraas, ebenda **83**, 739, 1933. — [3]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **42**, 632, 1932; **44**, 524, 1933. — [4]) J. A. Wheeler, ebenda **43**, 258, 1933. — [5]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929. — [6]) E. A. Hylleraas, ebenda **66**, 453, 1930.

hervorgehen. Diese Werte sind in cm^{-1}-Einheiten angegeben. In der dritten Spalte stehen die λ-Werte[1]), in der vierten die reziproken Wellenzahlen in cm^{-1}-Einheiten. Diese entsprechen den λ-Werten und wurden bei der Rechnung benutzt. In der fünften Spalte sind die Quadrate der Wellenzahlen, in der sechsten die Differenzen der Frequenzwerte aufgeführt.

Tabelle 1. (Die $1\,^1S - n\,P$-Linien des Parheliumspektrums.)

Bezeichnung	$\bar{\nu}_{gem.}$ (Mittelwerte) in cm^{-1}-Einh.	$\lambda_{gem.}$ in Å	$\bar{\nu}_{gem.}$ in cm^{-1}-Einh. (wahre Werte)	$\bar{\nu}^2$ in cm^{-2}-Einh. $\cdot 10^{-4}$	$\bar{\nu}_{gem.}$ (wahre Werte) $- \bar{\nu}_{gem.}$ (Mittelwerte)
$1\,^1S - 2\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}248\,0\} = 170\,965{,}2$	584,4	171 116,0	2 921 340	+ 150,8
$1\,^1S - 3\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}110\,2\} = 186\,081{,}9$	537,1	186 185,0	3 466 500	+ 103,0
$1\,^1S - 4\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}062\,1\} = 191\,358{,}4$	522,2	191 497,0	3 667 120	+ 138,6
$1\,^1S - 5\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}039\,8\} = 193\,804{,}8$	515,6	193 968,0	3 762 350	+ 163,2
$1\,^1S - 6\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}027\,66\} = 195\,136{,}5$	512,1	195 664,0	3 828 440	+ 527,45
$1\,^1S - 7\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}020\,3\} = 195\,943{,}9$	510,1	196 039,9	3 843 220	+ 96,0
$1\,^1S - 8\,P$	$R\{1{,}806\,48 - 0{,}015\,58\} = 196\,461{,}7$	508,6	196 598,0	3 865 010	+ 136,3
$1\,^1S - 9\,P$				3 876 200	
$1\,^1S - 10\,P$				3 886 150	
$1\,^1S - 11\,P$				3 893 620	
$1\,^1S - 12\,P$				3 899 399	
$1\,^1S - 13\,P$				3 903 803	

IIa. Berechnung der F_{ki}-Werte für das Linienspektrum.

§ 1. Das Matrixelement der x-Koordinate ist

$$x_{ki} = \int\int (x_1 + x_2)\, \Psi_k^* \cdot \Psi_i \, d\tau_1 \, d\tau_2. \tag{8}$$

In unserem speziellen Falle bedeutet $k \to i$: Übergang von den $n\,^1P$-Zuständen nach dem Grundzustand $1\,^1S$. x_1 und x_2 sind die x-Koordinaten des ersten und zweiten Elektrons, und die Ψ stellen die normierten Eigenfunktionen dar. Wir setzen für Ψ_i die Heliumeigenfunktion des Grundzustandes, und zwar wählen wir zunächst die *erste Näherung* von Hylleraas[2]):

$$\Psi_i = A \cdot e^{-\frac{27}{16}\frac{r_1 + r_2}{a_0}}, \tag{9}$$

wo r_1, r_2 die Entfernungen der beiden Elektronen vom Kern und a_0 der Bohrsche Radius ist, ferner ist

$$A = \frac{27^3}{2^{12}\, a_0^3\, \pi} = \frac{4{,}805}{a_0^3\, \pi}. \tag{9a}$$

---

[1]) W. Grotrian, Spektren mit zwei und drei Elektronen. — [2]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

Diese Eigenfunktion gehört zum Energiewert

$$E = -0{,}4238 \cdot 4\,Rh = 1{,}6952\,Rh,$$

der sich vom wahren Energiewert des Grundzustandes um 6% unterscheidet. Die Eigenfunktion Ψ_k für die P-Zustände bauen wir aus H-Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$ durch Symmetrisierung folgendermaßen auf:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\underset{Z=2}{\psi_{1,0,0}}(r_1\vartheta_1\varphi_1)\cdot\underset{Z=1}{\psi_{n,1,m}}(r_2\vartheta_2\varphi_2) + \underset{Z=2}{\psi_{1,0,0}}(r_2\vartheta_2\varphi_2)\cdot\underset{Z=1}{\psi_{n,1,m}}(r_1\vartheta_1\varphi_1)\right\}. \quad (10)$$

Hier bedeutet:

n die Hauptquantenzahl,
l die azimutale Quantenzahl ($l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$),
m die magnetische Quantenzahl ($|m| \leqq l$),
r, ϑ, φ Polarkoordinaten,
Z die Kernladungszahl.

Bei dem Aufbau von Ψ_k aus den verschiedenen Wasserstoffeigenfunktionen rechnen wir näherungsweise so, als ob die Eigenfunktion des im Grundzustande befindlichen Elektrons der Kernladungszahl $Z = 2$, die des im höheren Zustande befindlichen Elektrons der Kernladungszahl $Z = 1$ entspricht.

Nach Sugiura[1]) kann man die normierte Eigenfunktion eines wasserstoffähnlichen Atoms (Kernladungszahl Z) in folgender Form schreiben:

$$\underset{Z}{\psi_{n,l,m}} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n\,a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\,[(l+n)!]^3}\,\frac{(2l+1)\,(l-|m|)!}{2\,(l+|m|)!}\cdot\frac{1}{2\pi}}$$
$$\cdot u^l \cdot e^{-\frac{1}{2}u}\, L_{n+l}^{2l+1}(u)\, P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}. \quad (11)$$

Hier ist L_{n+l}^{2l+1} die $(2l+1)$-te Ableitung des Laguerreschen Polynoms $(n+l)$-ter Ordnung:

$$L_{n+l}^{2l+1}(u) = \frac{d^{2l+1}}{du^{2l+1}}\left[e^u \frac{d^{n+l}}{du^{n+l}}(u^{n+l}\cdot e^{-u})\right]$$

und

$$P_l^{|m|}(\cos\vartheta) = \frac{(1-\cos^2\vartheta)^{\frac{|m|}{2}}}{2^l \cdot l!}\,\frac{d^{l+|m|}}{d^{l+|m|}(\cos\vartheta)}\,[(\cos^2\vartheta - 1)^l] \quad (11a)$$

die zugeordnete Legendresche Kugelfunktion. Ferner ist

$$u = \frac{2Z\cdot r}{n\,a_0}.$$

[1]) Yoshikatsu Sugiura, Scient. Pap. Inst. Phys. a. Chem. Res. Tokyo, June 25, 1929, S. 193, Formel (24).

Wir substituieren einheitlich

$$\xi = \frac{2r}{n a_0}. \tag{12}$$

Also ist:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{n a_0}{2} \xi_1 \sin\vartheta_1 \cos\varphi_1, \\ y_1 &= \frac{n a_0}{2} \xi_1 \sin\vartheta_1 \sin\varphi_1, \\ z_1 &= \frac{n a_0}{2} \cdot \xi_1 \cdot \cos\vartheta_1, \\ \mathrm{d}\tau_1 &= \left(\frac{n a_0}{2}\right)^3 \xi_1^2 \,\mathrm{d}\xi_1 \sin\vartheta_1 \,\mathrm{d}\vartheta_1 \,\mathrm{d}\varphi_1. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Analog x_2, y_2, z_2, $\mathrm{d}\tau_2$ und

$$\left.\begin{aligned} \Psi_i &= A \cdot e^{-\frac{27}{32}(\xi_1+\xi_2)\cdot n}, \\ \Psi_k &= \frac{B\cdot C}{\sqrt{2}} \{ e^{-n\xi_1} \cdot \xi_2 \cdot e^{-\frac{1}{2}\xi_2} L^3_{n+1}(\xi_2) \cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2) \cdot e^{im\varphi_2} \\ &\qquad + e^{-n\xi_2} \cdot \xi_1 \cdot e^{-\frac{1}{2}\xi_1} L^3_{n+1}(\xi_1) \cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_1) \cdot e^{im\varphi_1} \}, \end{aligned}\right\}$$

wo

$$B = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}} \text{ und } C = \sqrt{\left(\frac{2}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-2)!}{2n[(n+1)!]^3} \cdot \frac{3}{2} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \cdot \frac{1}{2\pi}}.$$

Da Ψ_k aus zwei Gliedern besteht, die ihrerseits wieder mit den beiden Koordinaten multipliziert werden müssen, so erhalten wir für das x-Matrixelement vier Glieder. Das erste und vierte Glied fällt fort, da hier das Integral $\int_0^{2\pi} \cos\varphi \,\mathrm{d}\varphi$ auftritt. Die beiden anderen Glieder sind einander gleich, da sie durch Vertauschung der Indizes 1 und 2 auseinander hervorgehen. Man erhält also:

$$\begin{aligned} x_{ki} = {} & \sqrt{2 \cdot \frac{8}{\pi a_0^3} \cdot \frac{2^3}{n^3 a_0^3} \frac{(n-2)!}{2n[(n+1)!]^3} \cdot \frac{3}{2} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \cdot \frac{1}{2\pi}} \, \frac{4{,}805}{a_0^3 \pi} \left(\frac{n a_0}{2}\right)^7 \\ & \cdot \int_0^\infty e^{-n\xi_1\left(1+\frac{27}{32}\right)} \xi_1^2 \cdot \mathrm{d}\xi_1 \cdot \int_0^\infty \xi_2^4 \cdot e^{-\xi_2\left(\frac{1}{2}+\frac{27}{32}n\right)} L^3_{n+1}(\xi_2) \,\mathrm{d}\xi_2 \\ & \cdot \int_0^\pi P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2) \sin^2\vartheta_2 \,\mathrm{d}\vartheta_2 \cdot \int_0^\pi \sin\vartheta_1 \,\mathrm{d}\vartheta_1 \cdot \int_0^{2\pi} e^{im\varphi_2} \cdot \cos\varphi_2 \,\mathrm{d}\varphi_2 \cdot \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi_1. \end{aligned}$$

Da das φ_2-Integral nur für $m = \pm 1$ von Null verschieden ist, für $m = 0$ aber verschwindet, erhält man für $m = +1$ und für $m = -1$:

$$\frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} = \frac{1}{2}; \int_0^{\pi} P_1^1(\cos\vartheta_2)\sin^2\vartheta_2\,\mathrm{d}\vartheta_2 = \frac{4}{3}.$$

Die Radialintegrale sind im *Anhang* angegeben. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} x_{ki}\underset{m=\pm 1}{} &= 0{,}1278\,n^2\cdot a_0\sqrt{\frac{6\,(n-2)!}{(n+1)!}}\,K', \\ \text{wo}\quad K' &= \frac{(n+1)!\,(0{,}84375\,n-0{,}5)^{n-3}}{(n-3)!\,(0{,}84375\,n+0{,}5)^{n+2}} - \frac{(n+2)!\,(0{,}84375\,n-0{,}5)^{n-2}}{(n-2)!\,(0{,}84375\,n+0{,}5)^{n+3}} \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

$$\text{Analog}\quad y_{ki}\underset{m=\pm 1}{} = \mp\,0{,}1278\,n^2\cdot a_0\sqrt{\frac{6\,(n-2)!}{(n+1)!}}\cdot i\,K'. \quad (14a)$$

Für die Matrixelemente der Z-Koordinate erhalten wir:

$$z_{ki} = \sqrt{2\cdot\frac{8}{\pi\,a_0^3}\cdot\frac{2^3}{n^3\,a_0^3}\,\frac{(n-2)!}{2\,n\,[(n+1)!]^3}\cdot\frac{3}{2}\,\frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}\cdot\frac{1}{2\,\pi}}\cdot\frac{4{,}805}{a_0^3\,\pi}\left(\frac{n\,a_0}{2}\right)^7$$

$$\cdot\int_0^{\infty} e^{-n\,\xi_1\left(1+\frac{27}{32}\right)}\,\xi_1^2\,\mathrm{d}\xi_1\cdot\int_0^{\infty}\xi_2^4\cdot e^{-\xi_2\left(\frac{1}{2}+\frac{27}{32}n\right)}\,L_{n+1}^3(\xi_2)\,\mathrm{d}\xi_2$$

$$\cdot\int_0^{\pi} P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2)\sin\vartheta_2\cos\vartheta_2\,\mathrm{d}\vartheta_2\cdot\int_0^{\pi}\sin\vartheta_1\,\mathrm{d}\vartheta_1\cdot\int_0^{2\pi} e^{i\,m\,\varphi_2}\,\mathrm{d}\varphi_2\cdot\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi_1.$$

Hier liefern nur die Glieder mit $m = 0$ einen Beitrag:

$$z_{ki}\underset{m=0}{} = 0{,}1278\,n^2\cdot a_0\sqrt{\frac{12\,(n-2)!}{(n+1)!}}\,K'. \quad (14b)$$

Das Quadrat der gesamten Koordinatenmatrix ist dann

$$|\mathfrak{R}_{ki}|^2 = \sum_{m=\pm 1,0}\{|x_{ki}|^2 + |y_{ki}|^2 + |z_{ki}|^2\}.$$

Also in unserem Falle

$$|\mathfrak{R}_{ki}|^2 = 36\cdot 0{,}1278^2\cdot a_0^2\cdot n^4\,\frac{(n-2)!}{(n+1)!}\,K'^2 \quad (15)$$

und daher

$$F_{ki} = \frac{8\,\pi^2\cdot m_0\cdot\nu_{n\,P-1\,S}}{3\,h}\,|\mathfrak{R}_{ki}|^2.$$

Nun ist

$$\frac{8\,\pi^2\cdot m_0}{3\,h}\cdot a_0^2\cdot 36\cdot 0{,}1278^2 = \frac{12\cdot 0{,}1278^2}{R},$$

wo R die Rydberg-Zahl ist. Beachten wir, daß $R/c = 109700$ ist, setzen wir $\nu_{ki} = \bar{\nu}_{ki} \cdot 3 \cdot 10^{10}$, und führen wir für K' seinen Ausdruck aus (14) ein, so ist

$$F_{ki} = 1{,}8054 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{\nu}_{n\,P-1\,S} \frac{n^4\,(n-2)!}{(n+1)!} \left\{ \frac{(n+1)!\,(0{,}84375\,n - 0{,}5)^{n-3}}{(n-3)!\,(0{,}84375\,n + 0{,}5)^{n+2}} - \frac{(n+2)!\,(0{,}84375\,n - 0{,}5)^{n-2}}{(n-2)!\,(0{,}84375\,n - 0{,}5)^{n+3}} \right\}^2. \tag{16}$$

§ 2. Die He-Eigenfunktion für $1\,^1S$ in *zweiter Näherung* gibt Hylleraas[1]) in folgender Form:

$$\Psi_i = 2 \cdot e^{-k \cdot \frac{S}{2}} \mathfrak{Rof} \cdot c \cdot \frac{t}{2}, \text{ wo } S = \frac{4}{a_0}(r_1 + r_2), \quad t = \frac{4}{a_0}(r_2 - r_1),$$
$$k = 0{,}85, \quad c = 0{,}25. \tag{17}$$

Diese Eigenfunktion gehört zum Energiewert

$$E_0 = 0{,}4377 \cdot 4\,Rh = -1{,}7508\,Rh,$$

der sich um 3% vom wahren Wert unterscheidet.

Die normierte Eigenfunktion lautet, wenn wir wieder die Substitution $\frac{r}{a_0} = \frac{n}{2}\xi$ einführen:

$$\Psi_i = \frac{2{,}2847}{\pi\,a_0^3} \{ e^{-1{,}1\,n\,\xi_1 - 0{,}6\,n\,\xi_2} + e^{-1{,}1\,n\,\xi_2 - 0{,}6\,n\,\xi_1} \}. \tag{17a}$$

Wir erhalten wegen der zweiteiligen Eigenfunktion nunmehr acht Glieder statt vier, die sich wieder auf zwei reduzieren lassen:

$$\left.\begin{aligned} x_{ki} &= 0{,}041116\,n^3 \cdot a_0 \sqrt{\frac{6\,(n-2)!}{(n+1)!}}\,K_1' \\ &\quad + 0{,}092964\,n^3 \cdot a_0 \sqrt{\frac{6\,(n-2)!}{(n+1)!}}\,K_2' \\ &= n^2\,a_0 \sqrt{\frac{6\,(n-2)!}{(n+1)!}} \{ c_1 \cdot K_1' + c_2 \cdot K_2' \}, \\ \text{wo} \quad K_1' &= (n-2)\,(n-1) \cdot n\,(n+1) \frac{(0{,}6\,n - 0{,}5)^{n-3}}{(0{,}6\,n + 0{,}5)^{n+2}} \\ &\quad - (n-1) \cdot n\,(n+1)\,(n+2) \frac{(0{,}6\,n - 0{,}5)^{n-2}}{(0{,}6\,n + 0{,}5)^{n+3}}, \\ K_2' &= (n-2)\,(n-1) \cdot n\,(n+1) \frac{(1{,}1\,n - 0{,}5)^{n-3}}{(1{,}1\,n + 0{,}5)^{n+2}} \\ &\quad - (n-1) \cdot n\,(n+1)\,(n+2) \frac{(1{,}1\,n - 0{,}5)^{n-2}}{(1{,}1\,n + 0{,}5)^{n+3}}, \\ c_1 &= 0{,}041116, \quad c_2 = 0{,}092964, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

$$|\mathfrak{R}_{ki}|^2 = n^4 \cdot a_0^2 \cdot 36 \frac{(n-2)!}{(n+1)!} \{ c_1 K_1' + c_2 K_2' \}^2 \tag{19}$$

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

und für F_{ki}:

$$F_{ki} = \frac{8\pi^2 \cdot m_0 \cdot \bar{\nu}_{ki} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{3h}$$

$$= 0{,}000\,110\,54 \cdot \bar{\nu}_{ki} \frac{n^4 (n-2)!}{(n+1)!} \{c_1 K_1' + c_2 \cdot K_2'\}^2. \qquad (20)$$

§ 3. Wir geben in der folgenden Tabelle die $F_{n\,P-1\,S}$-Werte für die erste und zweite Näherung. In der vierten Spalte sind zum Vergleich die von Vinti[1]) ermittelten Werte beigefügt. Gleichzeitig fügen wir noch für $n = 2$ und $n = 3$ korrigierte Werte hinzu, deren Berechnung wir anschließend geben. Wir wollen also weiterhin untersuchen, wie sich die beiden ersten F_{ki}-Werte (für $2\,^1P - 1\,^1S$, $3\,^1P - 1\,^1S$) verändern, wenn wir statt der aus Wasserstoffeigenfunktionen gebildeten Ψ_k-Funktion für die P-Zustände diejenigen He-Eigenfunktionen für $2\,^1P$ und $3\,^1P$ benutzen, die Hylleraas[2]) kürzlich angegeben hat. Die Eigenfunktion für $1\,^1S$ in erster und zweiter Näherung bleibt dabei zunächst dieselbe wie in der vorhergehenden Rechnung.

Tabelle 2.

n	$F_{n\,P-1\,S}$ (1. Näherung)	$F_{n\,P-1\,S}$ (2. Näherung)	$F_{n\,P-1\,S}$ (Vinti)	1. Näherung $\Psi_{n\,^1P}$ ersetzt	2. Näherung $\Psi_{n\,^1P}$ ersetzt	$\Psi_{1\,^1S}$, $\Psi_{n\,^1P}$ ersetzt
2	0,189 08	0,364 71	0,349	0,168 7	0,322 81	0,295 25
3	0,055 138	0,089 062	0,0928	0,052 43	0,086 43	0,078 91
4	0,022 974	0,036 831	0,0357			
5	0,011 945	0,017 300	0,0177			
6	0,006 777	0,009 804 6	0,0105			
7	0,004 247	0,006 137 7	0,0063			
8	0,002 837	0,004 061 4				
9	0,002 051	0,002 842 2				
10	0,001 453	0,002 201				
11	0,001 071	0,001 54				
12	0,000 835	0,001 17				

§ 4. Hylleraas[3]) hat kürzlich allgemeine Formen für die Heliumeigenfunktionen angegeben. Will man daraus eine Eigenfunktion für einen bestimmten Zustand entnehmen, so muß man die allgemeine Form durch geeignete Normierungsfaktoren ergänzen und die Entwicklungskoeffizienten c_m spezialisieren. Man braucht dabei für jede Hauptquanten-

[1]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **42**, 632, 1932. — [2]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **83**, 739, 1933. — [3]) E. A. Hylleraas, ebenda **83**, 739, 1933; l. c. Formel (6), S. 743:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_{ml}.$$

zahl n eine besondere Entwicklung. In der Bezeichnungsweise von Hylleraas bedeutet m die Stellenzahl der Entwicklung. Wir benutzen, um Verwechslungen mit der magnetischen Quantenzahl zu vermeiden, hierfür den Buchstaben μ. Es sind also allgemein nach Hylleraas[1]) die Entwicklungsfunktionen folgende:

$$\psi_{\mu,l} = N \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \cdot e^{-\frac{r_2}{n a_0}} \left(\frac{2r_2}{n a_0}\right)^l L_{\mu+l}^{2l+1}\left(\frac{2r_2}{a_0 n}\right) \cdot P_l^{|m|}(\cos\vartheta_2) \cdot e^{i m \varphi_2}, \tag{21}$$

wo N ein Normierungsfaktor ist.

Aus einer Formel bei Hylleraas[2]) und der bekannten Formel für die erzeugende Funktion der $L_p^{(s)}(n)$ schließt man leicht, unter Beachtung der hier eingeführten allgemeinen Kugelfunktion, daß man N in der Form:

$$N = N_{\mu l} \cdot \frac{1}{(l+\mu)!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{1}{4\pi}} \cdot \mathfrak{B}_{\mu l} \tag{22}$$

ansetzen kann. Dabei ist:

$$N_{\mu l} = \sqrt{\frac{2(\mu-l-1)!}{n^3 \mu (\mu+l)!}} \tag{22a}$$

der von Hylleraas[3]) eingeführte Normierungsfaktor. $\mathfrak{B}_{\mu l}$ ist so zu bestimmen, daß

$$\int\int \psi_{\mu l} \cdot \mathring{\psi}_{\mu' l} \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 1 \tag{23}$$

wird. Was die „Orthogonalität" der $\psi_{\mu l}$ mit verschiedenem μ (aber gleichem l und m) anlangt, so gilt[4])

$$\int\int \psi_{\mu l} \cdot \mathring{\psi}_{\mu' l} \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \delta_{\mu\mu'} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{\mu\mu'}} \cdot \delta_{1;|\mu-\mu'|}, \tag{24}$$

eine Beziehung, die für $\mu' = \mu$ in die obige Normierungsformel übergeht und ferner zeigt, daß *nicht* benachbarte Funktionen ($|\mu-\mu'| \neq 1$) orthogonal sind, benachbarte dagegen nicht. Wir symmetrisieren die $\psi_{\mu,l}$, schreiben also ausführlich

$$\left.\begin{aligned} \psi_{n,l,m,\mu} = {} & \frac{\mathfrak{B}_{\mu l} \cdot N_{\mu l}}{\sqrt{2}(l+\mu)!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{1}{4\pi}} \\ & \cdot \left\{ e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \cdot e^{-\frac{r_2}{n a_0}} \left(\frac{2r_2}{n a_0}\right)^l L_{\mu+l}^{2l+1}\left(\frac{2r_2}{n a_0}\right) \cdot P_l^{|m|}(\cos\vartheta_2) \cdot e^{m\varphi_2} \right. \\ & \left. + e^{-\frac{2r_2}{a_0}} \cdot e^{-\frac{r_1}{n a_0}} \left(\frac{2r_1}{n a_0}\right)^l L_{\mu+l}^{2l+1}\left(\frac{2r_1}{n a_0}\right) \cdot P_l^{|m|}(\cos\vartheta_1) \cdot e^{i m \varphi_1} \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. l. c. Formel (5), S. 742, wobei die Kugelfunktion gleich ganz allgemein hingeschrieben ist. — [2]) E. A. Hylleraas, ebenda, l. c. Formel (9), S. 744. — [3]) E. A. Hylleraas, ebenda, l. c. Formel (10a), S. 745. — [4]) E. A. Hylleraas, ebenda, l. c. Formel (10b).

Wir entwickeln Ψ nach diesen Funktionen und schreiben mit Hylleraas:

$$\Psi = f \sum_{\mu} c_{\mu} \cdot \psi_{\mu\, l}. \tag{26}$$

Dabei sind die c_μ in den Tabellen[1]) bei Hylleraas angegeben und f ist der Normierungsfaktor für Ψ.

Bestimmung von $\mathfrak{B}_{\mu l}$:

Nach der Normierungsbedingung (23) ist

$$1 = \iint \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2\, \psi_{n,\,l,\,m,\,\mu} \cdot \psi^*_{n,\,l,\,m,\,\mu}$$
$$= [\mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{III}] \cdot \frac{1}{2} \frac{N^2_{\mu\, l}}{[(l+\mu)!]^2} \cdot \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \cdot \frac{1}{4\pi}\, \mathfrak{B}^2_{\mu\, l},$$

wo

$$\mathrm{I} = \mathrm{II} = 8\pi^2 \int_0^{\pi} \sin\vartheta_2\, \mathrm{d}\vartheta_2 [P_l^{|m|}(\cos\vartheta_2)]^2 \cdot \int_0^{\infty} r_1^2\, \mathrm{d}r_1$$
$$\cdot e^{-\frac{4r_1}{a_0}} \int_0^{\infty} r_2^2\, \mathrm{d}r_2 \left(\frac{2r_2}{n a_0}\right)^{2l} \cdot e^{-\frac{2r_2}{n a_0}} \cdot \left[L^{2l+1}_{\mu+l}\left(\frac{2r_2}{n a_0}\right)\right]^2$$

$$\mathrm{III} = 2 \int_0^{2\pi} \cdot e^{-i m \varphi_1}\, \mathrm{d}\varphi_1 \cdot \int_0^{2\pi} e^{i m \varphi_2}\, \mathrm{d}\varphi_2 \cdot \int_0^{\pi} \sin\vartheta_1\, \mathrm{d}\vartheta_1\, P_l^{|m|}(\cos\vartheta_1) \int_0^{\pi} \sin\vartheta_2\, \mathrm{d}\vartheta_2$$
$$\cdot P_l^{|m|}(\cos\vartheta_2) \cdot \int_0^{\infty} r_1^2\, \mathrm{d}r_1 \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \left(\frac{2r_1}{n a_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{r_1}{n a_0}} L^{2l+1}_{\mu+l}\left(\frac{2r_1}{n a_0}\right)$$
$$\cdot \int_0^{\infty} r_2^2\, \mathrm{d}r_2 \cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0}} \left(\frac{2r_2}{n a_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{r_2}{n a_0}} L^{2l+1}_{\mu+l}\left(\frac{2r_2}{n a_0}\right).$$

Berechnung von I:

Es ist

$$\int_0^{\pi} \sin\vartheta_2\, \mathrm{d}\vartheta_2 [P_l^{|m|}(\cos\vartheta_2)]^2 = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}; \quad \int_0^{\infty} r_1^2\, \mathrm{d}r_1 \cdot e^{-\frac{4r_1}{a_0}} = \frac{a_0^3}{32};$$

$$R = \left(\frac{2}{n a_0}\right)^{2l} \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_2\, (r_2)^{2l+2} \cdot e^{-\frac{2r_2}{n a_0}} \left[L^{2l+1}_{\mu+l}\left(\frac{2r_2}{n a_0}\right)\right]^2.$$

Wir setzen

$$r_2 = \frac{n a_0}{2} \cdot \varrho.$$

---

[1]) l. c. S. 757 und 761.

Dann wird

$$R = \left(\frac{2}{n\,a_0}\right)^{2l}\left(\frac{n\,a_0}{2}\right)^{2l+3}\int_0^\infty \mathrm{d}\,\varrho\cdot\varrho^{2l+2}\cdot e^{-\varrho}\,[L_{\mu+l}^{2l+1}(\varrho)]^2.$$

$$= \left(\frac{n\,a_0}{2}\right)^3 \frac{2\,\mu\,[(\mu+l)!]^3}{(\mu-l-1)!}\ ^1).$$

$$\mathrm{I} = \frac{\pi^2\,a_0^6\,n^3}{8\,(2\,l+1)}\,\frac{(l+|\,m\,|)!}{(l-|\,m\,|)!}\,\frac{\mu\,[(\mu+l)!]^3}{(\mu-l-1)!} = \mathrm{II}.$$

Berechnung von III:

Die φ-Integrale sind $= 0$, außer für $m = 0$. Dann folgt:

$$\int_0^\pi \sin\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta\,P_l^0(\cos\vartheta) = \int_0^\pi \sin\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta\,P_l(\cos\vartheta) = 0$$

außer für $l = 0$. Wenn $l = 0$ ist, so ist

$$\int_0^\pi \sin\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta\,P_0^0(\cos\vartheta) = 2;$$

für $l = 0$ ist auch $m = 0$, also folgt:

$$\int_0^{2\pi} e^{\pm i\,m\,\varphi}\,\mathrm{d}\,\varphi = 2\,\pi.$$

Ist $l = m = 0$, so wird also das Glied $\mathrm{III} \neq 0$, sonst verschwindet es. Daher

$$\mathrm{III} = 2\,(2\,\pi)^2\cdot 2^2\left[\int_0^\infty r_1^2\,\mathrm{d}\,r_1\cdot e^{-\frac{2\,r_1}{a_0}-\frac{r_1}{n\,a_0}}\,L_\mu^1\left(\frac{2\,r_1}{n\,a_0}\right)\right]^2 = 32\,\pi^2\cdot Q^2.$$

Wieder setzen wir $\dfrac{2\,r_1}{n\,a_0} = \varrho$; dann wird

$$Q = \left(\frac{n\,a_0}{2}\right)^3\int_0^\infty \varrho^3\,\mathrm{d}\,\varrho\cdot e^{-\left(\frac{2}{a_0}+\frac{1}{n\,a_0}\right)\frac{n\,a_0}{2}\cdot\varrho}\,L_\mu^1(\varrho) = \frac{n^3\,a_0^3}{8}\cdot\int_0^\infty \mathrm{d}\,\varrho\cdot\varrho^3\cdot e^{-\gamma\,\varrho}\,L_\mu^1(\varrho)$$

$$= \frac{n^3\,a_0^3}{8}\cdot Q', \quad \text{wo } \gamma = \frac{1}{2}+n.$$

Um Q' zu berechnen, betrachten wir das allgemeine Integral

$$\int_0^\infty \varrho^q\cdot e^{-\gamma\,\varrho}\,L_p^{(s)}(\varrho)\,\mathrm{d}\,\varrho = K_p;$$

dann folgt (siehe *Anhang*)

$$\sum_{p=s}^\infty \frac{t^p}{p!}\,K_p = (-1)^s\,\frac{q!\,t^s}{(1-t)^{s-q}\,[\gamma-(\gamma-1)\,t]^{q+1}}.$$

---

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 76, 77.

Um $K_p/p!$ zu finden, muß man die rechte Seite nach Potenzen von t entwickeln und den Faktor von t^p aufsuchen.

Hier ist speziell $q = 2$; $\gamma = n + \frac{1}{2}$; $p = \mu$, $s = 1$. Also kommt es auf die Entwicklung von $-\dfrac{2t(1-t)}{[\gamma-(\gamma-1)t]^3}$ nach Potenzen von t an und die Aufsuchung des Koeffizienten von t^u. Es folgt:

$$K_p = Q' = \mu!\,\frac{2}{\gamma^3}\left\{\binom{-3}{\mu-2}(-1)^{\mu-2}\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{\mu-2} - \binom{-3}{\mu-1}(-1)^{\mu-1}\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{\mu-1}\right\}.$$

So ergibt sich:

$$\mathrm{III}_{l=0} = \frac{\pi^2\cdot n^6\cdot a_0^6}{2}\,\mu^2\,(\mu!)^2\,(\mu-2n)^2\,\frac{\left(n-\frac{1}{2}\right)^{2\mu-4}}{\left(n+\frac{1}{2}\right)^{2\mu+4}}.$$

Also schließlich:

$$\frac{1}{\mathfrak{B}^2_{\mu l}} = \frac{a_0^6}{64} + \frac{n^3 a_0^6}{32}(\mu-2n)^2\,\frac{\left(n-\frac{1}{2}\right)^{2u-4}}{\left(n+\frac{1}{2}\right)^{2u+4}},$$

wenn $l = 0$.

Ist $l \neq 0$, so fällt das zweite Glied fort.

Wir erhalten also für $\mathfrak{B}_{\mu l}$ bei $2\,{}^1P$ und $3\,{}^1P$ in jedem Falle $\sqrt{\dfrac{64}{a_0^6}} = \dfrac{8}{a_0^3}$.

Bei $1\,{}^1S$ dagegen ist

$$\mathfrak{B}_{1,0} = \sqrt{\frac{64}{1{,}70227\,a_0^6}} = \frac{6{,}131}{a_0^3},$$

$$\mathfrak{B}_{2,0} = \sqrt{\frac{64}{a_0^6}} = \frac{8}{a_0^3},$$

$$\mathfrak{B}_{3,0} = \sqrt{\frac{64}{1{,}0054144\,a_0^6}} = \frac{7{,}978}{a_0^3}.$$

Bestimmung von f:

a) für $2\,{}^1P$: $\Psi = f\{c_2\cdot\psi_{21} + c_3\psi_{31} + c_4\psi_{41} + c_5\psi_{51}\}$.

Aus $\int \Psi\Psi^*\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = 1$ und Formel (24) folgt:

$$\frac{1}{f^2} = c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 - \sqrt{1-\frac{2}{2\cdot3}}\cdot c_2\cdot c_3, - \sqrt{1-\frac{2}{3\cdot4}}\cdot c_3\cdot c_4, - \sqrt{1-\frac{2}{4\cdot5}}\cdot c_4\cdot c_5.$$

Oder, wenn man die Werte der c aus Tabelle 5 bei Hylleraas einsetzt:

$$\frac{1}{f^2} = 1 + 0{,}044^2 + 0{,}016^2 + 0{,}010^2 + \sqrt{\tfrac{2}{3}} \cdot 0{,}044 - \sqrt{\tfrac{5}{6}} \cdot 0{,}044 \cdot 0{,}016 - \sqrt{\tfrac{9}{10}} \cdot 0{,}016 \cdot 0{,}01,$$

$$\frac{1}{f^2} = 1{,}037\,42; \quad f = \sqrt{0{,}963\,91}.$$

b) für $3\,{}^1P$ folgt analog: $f = \sqrt{0{,}973\,48}$.

c) für $1\,{}^1S$: $f = \sqrt{1{,}239\,82}$.

Wir schreiben jetzt die drei Eigenfunktionen in allgemeiner Form mit den dazugehörigen Konstanten und Normierungsfaktoren hin.

1. $\Psi_{2,1,m} = \sqrt{0{,}96391} \sum_{\mu} c_\mu \cdot \psi_{\mu l}$,

wo

$$\psi_{\mu l} = \psi_{2,1,m,\mu} = \frac{8}{a_0^3 \sqrt{2}} \Big\{ N_{\mu 1} \frac{1}{(1+\mu)!} \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \left(\frac{r_2}{a_0}\right)$$
$$\cdot e^{-\frac{r_2}{2a_0}} L^3_{\mu+1}\left(\frac{r_2}{a_0}\right) \cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2) \cdot e^{im\varphi_2}$$
$$+ N_{\mu,1} \frac{1}{(1+\mu)!} \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\frac{2r_2}{a_0}} \cdot \left(\frac{r_1}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r_1}{2a_0}}$$
$$\cdot L^3_{\mu+1}\left(\frac{r_1}{a_0}\right) \cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_1)\, e^{im\varphi_1} \Big\}. \tag{27}$$

$\mu \rightarrow$	2	3	4	5
c_μ	1,00	— 0,044	— 0,016	— 0,010
$N_{\mu 1}$	$\sqrt{\frac{1}{48}}$	$\sqrt{\frac{1}{288}}$	$\sqrt{\frac{1}{960}}$	$\sqrt{\frac{1}{2400}}$

2. $\Psi_{3,1,m} = \sqrt{0{,}973\,48} \sum_{\mu} c_\mu \psi_{\mu l}$,

wo

$$\psi_{\mu l} = \psi_{3,1,m,\mu} = \frac{8}{a_0^3 \sqrt{2}} \Big\{ N_{\mu 1} \frac{1}{(1+\mu)!} \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \left(\frac{2r_2}{3a_0}\right)$$
$$\cdot e^{-\frac{r_2}{3a_0}} L^3_{\mu+1}\left(\frac{2r_2}{3a_0}\right. \cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2) \cdot e^{im\varphi_2}$$
$$+ N_{\mu,1} \frac{1}{(1+\mu)!} \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0}} \left(\frac{2r_1}{3a_0}\right)$$
$$\cdot e^{-\frac{r_1}{3a_0}} L^3_{\mu+1}\left(\frac{2r_1}{3a_0}\right) \cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_1) \cdot e^{im\varphi_1} \Big\}. \tag{28}$$

μ	2	3	4	5	6	7	8
c_μ	0,0205	1,000	— 0,046	— 0,017	— 0,012	— 0,008	— 0,006
N_{μ_1}	$\frac{1}{9\sqrt{2}}$	$\frac{1}{9\sqrt{12}}$	$\frac{1}{9\sqrt{40}}$	$\frac{1}{9\sqrt{100}}$	$\frac{1}{9\sqrt{210}}$	$\frac{1}{9\sqrt{392}}$	$\frac{1}{9\sqrt{672}}$

3. $\Psi_{1,0,0} = \sqrt{1{,}23982} \cdot \sum_\mu c_\mu \cdot \psi_{\mu l}$,

wo

$$\psi_{\mu l} = \psi_{1,0,0,\mu} = \frac{\mathfrak{B}_{\mu,0}}{\sqrt{2}} N_{\mu,0} \frac{1}{\mu!} \frac{1}{4\pi} \left\{ e^{-\frac{2r_1}{a_0} - \frac{r_2}{a_0}} L_\mu^1\left(\frac{2r_2}{a_0}\right) + e^{-\frac{2r_2}{a_0} - \frac{r_1}{a_0}} L_\mu\left(\frac{2r_1}{a_0}\right) \right\}, \quad (29)$$

oder in anderer Form:

$$\begin{aligned} \Psi_{1,0,0} = \sqrt{\frac{1{,}23982}{\pi^2 a_0^6}} \Big[& - A_1 \left(e^{-\frac{2r_1}{a_0} - \frac{r_2}{a_0}} + e^{-\frac{2r_2}{a_0} - \frac{r_1}{a_0}} \right) \\ & + A_2 \left(\frac{2r_2}{a_0} \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0} - \frac{r_2}{a_0}} + \frac{2r_1}{a_0} \cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0} - \frac{r_1}{a_0}} \right) \\ & - A_3 \left[\left(\frac{2r_2}{a_0}\right)^2 \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0} - \frac{r_2}{a_0}} + \left(\frac{2r_1}{a_0}\right)^2 \cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0} - \frac{r_1}{a_0}} \right]. \end{aligned} \quad (29\,a)$$

$$A_1 = 2{,}13657, \quad A_2 = 0{,}36366, \quad A_3 = 0{,}020612.$$

μ	1	2	3
$\mathfrak{B}_{\mu 0}$	$\sqrt{\frac{64}{1{,}702\, a_0^6}}$	$\sqrt{\frac{64}{a_0^6}}$	$\sqrt{\frac{64}{1{,}0054\, a_0^6}}$
c_μ	1,000	0,240	0,062
$N_{\mu,0}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3\sqrt{2}}$

§ 5. Wir berechnen jetzt das Matrixelement für den Übergang $2\,^1P - 1\,^1S$ durch Benutzung der He-Eigenfunktion des Grundzustandes erster Näherung und der He-Eigenfunktion für $2\,^1P$, die in (27) angegeben ist. Wir erhalten als Einzelanteile:

$$x_{kl}^{\mu=2} = D_1 \cdot \int_0^\infty e^{-2\xi_1 - 1{,}6875\,\xi_1} \cdot \xi_1^2\, d\xi_1 \cdot \int_0^\infty \xi^{-\frac{\xi_2}{2} - 1{,}6875\,\xi_2} L_3^3(\xi_2)\, d\xi_2 \cdot \frac{16\pi^2}{3}$$

$$= D_1 \cdot \frac{2}{(3{,}6875)^3} \cdot \frac{16\pi^2}{3} K_2, \quad \text{wo } D_1 = \sqrt{\frac{0{,}96391 \cdot 3 \cdot 64}{48 \cdot (4\pi)^2}} \cdot \frac{4{,}805}{3!\,\pi} \cdot a_0,$$

$$x_{kl}^{\mu=3} = - D_2 \cdot \frac{2}{3{,}6875^3} \cdot \frac{16\pi^2}{3} K_3,$$

$$\text{wo } D_2 = \sqrt{\frac{0{,}96391 \cdot 3 \cdot 64}{288 \cdot (4\pi)^2}} \cdot \frac{4{,}805 \cdot 0{,}044}{4! \cdot \pi} \cdot a_0,$$

$$x_{kl}^{u=4} = -D_3 \cdot \frac{2}{3{,}6875^3} \cdot \frac{16\pi^2}{3} K_4,$$

$$\text{wo } D_3 = \sqrt{\frac{0{,}96391 \cdot 3 \cdot 64}{960 \cdot (4\pi)^2}} \cdot \frac{4{,}805 \cdot 0{,}016}{5! \cdot \pi} \cdot a_0,$$

$$x_{kl}^{u=5} = -D_4 \cdot \frac{2}{3{,}6875^3} \cdot \frac{16\pi^2}{3} K_5,$$

$$\text{wo } D_4 = \sqrt{\frac{0{,}96391 \cdot 3 \cdot 64}{2400 \cdot (4\pi)^2}} \cdot \frac{4{,}805 \cdot 0{,}01}{6!\,\pi} \cdot a_0.$$

Die Abkürzungen K_2, K_3, K_4, K_5 sind die Werte des Integrals

$$K_\mu = \int_0^\infty \xi^4 \cdot e^{-2{,}1875\,\xi} L_{\mu+1}^3(\xi)\,\mathrm{d}\xi \quad \text{für} \quad \mu = 2, 3, 4, 5.$$

Dieses Integral hat den Wert (vgl. den *Anhang*):

$$K_\mu = (\mu+1)! \left\{ \frac{(\mu+1)!\,(1{,}1875)^{\mu-3}}{(\mu-3)!\,(2{,}1875)^{\mu+2}} - \frac{(\mu+2)!\,(1{,}1875)^{\mu-2}}{(\mu-2)!\,(2{,}1875)^{\mu+3}} \right\}.$$

Es ist also:

$$\underset{m=\pm 1}{x_{kl}} = D\left\{ \frac{1}{3!\sqrt{48}} \cdot K_2 - \frac{0{,}044}{4!\sqrt{288}} K_3 - \frac{0{,}016}{5!\sqrt{960}} K_4 - \frac{0{,}01}{6!\sqrt{2400}} K_5 \right\},$$

wo $D = 3{,}482\,a_0$. Daher

$$|\mathfrak{R}_{kl}|^2 = 6\,D^2\,\{\ldots\}^2 = 0{,}3205\,a_0^2 \tag{30}$$

und

$$F_{2\,^1P-1\,^1S} = \frac{8\pi^2 m_0 \cdot \nu_{kl} \cdot a_0^2 \cdot 0{,}3205}{3h} = 0{,}1687. \tag{31}$$

Ersetzen wir die erste Näherung des Grundzustandes durch die zweite Näherung [vgl. Formel (17a), wo $n = 2$]

$$\Psi_{1\,^1S} = \frac{2{,}2847}{\pi\,a_0^3} \left\{ e^{-2{,}2\,\xi_1 - 1{,}2\,\xi_2} + e^{-2{,}2\,\xi_2 - 1{,}2\,\xi_1} \right\}, \tag{32}$$

so erhalten wir entsprechend mit $D = 82{,}884\,a_0$:

$$|\mathfrak{R}_{kl}|^2 = 6D^2 \left\{ \frac{1}{3!\sqrt{48}} \left(\frac{K_2}{4{,}2^3} + \frac{\overline{K}_2}{3{,}2^3} \right) - \frac{0{,}044}{4!\sqrt{288}} \left(\frac{K_3}{4{,}2^3} + \frac{\overline{K}_3}{3{,}2^3} \right) \right.$$
$$\left. - \frac{0{,}016}{5!\sqrt{960}} \left(\frac{K_4}{4{,}2^3} + \frac{\overline{K}_4}{3{,}2^3} \right) - \frac{0{,}01}{6!\sqrt{2400}} \left(\frac{K_5}{4{,}2^3} + \frac{\overline{K}_5}{3{,}2^3} \right) \right\}^2 = 0{,}6176\,a_0^2. \tag{33}$$

Dabei sind $K_2 \ldots \overline{K}_5$ die Werte des Integrals

$$\int_0^\infty x^4 \cdot e^{-\gamma x} L_{\mu+1}^3(x)\,\mathrm{d}x \quad \text{für} \quad \mu = 2, 3, 4, 5 \quad \text{und} \quad \gamma = 1{,}7 \quad \text{bzw.} \quad 2{,}7.$$

So ergibt sich:

$$F_{2^1P \to 1^1S} = \frac{8\pi^2 m_0 \cdot \nu_{ki} \cdot a_0^2 \cdot 0{,}6176}{3h} = 0{,}32281. \tag{34}$$

Wir berechnen nun in analoger Weise $F_{3^1P-1^1S}$, indem wir für Ψ_k die in Formel (28) angegebene Eigenfunktion $\Psi_{3,1,m}$ und für Ψ_i die bisher benutzte Eigenfunktion des Grundzustandes, zunächst wieder in erster Näherung, in die Grundformel

$$x_{ki} = \iint (x_1 + x_2)\, \Psi_i \cdot \Psi_k^* \, \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2$$

einsetzen. Wir erhalten:

$$F_{3^1P-1^1S} = 0{,}052438 \quad \text{(erste Näherung)} \tag{35}$$

und bei Einsetzen der Eigenfunktion des Grundzustandes in zweiter Näherung:

$$F_{3^1P-1^1S} = 0{,}086428 \quad \text{(zweite Näherung)}. \tag{36}$$

Schließlich berechnen wir noch einmal $F_{2^1P-1^1S}$ und $F_{3^1P-1^1S}$, und zwar unter Verwendung der bei der vorigen Rechnung benutzten Eigenfunktion $\Psi_{2,1,m}$ und $\Psi_{3,1,m}$ und der neuen in (29) angegebenen Hylleraasschen Eigenfunktion des Grundzustandes $\Psi_{1,0,0}$. So erhalten wir:

$$F_{2^1P-1^1S} = 0{,}29525 \tag{37}$$

und

$$F_{3^1P-1^1S} = 0{,}078912. \tag{38}$$

§ 6. Zusammenstellung der $\sum F_{ki}$-Werte des Linienspektrums.

Wenn wir den Einfluß der verschiedenen Eigenfunktionen auf die F_{ki}-Werte betrachten, so sehen wir aus der Tabelle 2, daß die jeweiligen Korrekturen den Wert in jedem Falle herunterdrücken. Die „korrigierten" Werte für die Übergänge $4\,^1P - 1\,^1S$, $5\,^1P - 1\,^1S$, ... stehen noch aus, da Hylleraas bisher nur für $2\,^1P$ und $3\,^1P$ genauere Eigenfunktionen angegeben hat. Die von Vinti berechneten Werte fallen praktisch mit unseren Werten zweiter Näherung zusammen. Wenn wir nun die einzelnen Werte addieren, so erhalten wir die $\sum_k F_{ki}$-Werte der folgenden Tabelle 3. Der Summenwert von Vinti stimmt mit dem der zweiten Näherung überein.

Tabelle 3.

Bezeichnung	1. Näherung	1. Näherung $\Psi_{n\,^1P}$ ersetzt	2. Näherung	2. Näherung $\Psi_{n\,^1P}$ ersetzt	2. Näherung $\Psi_{1\,^1S,\ 2\,^1P,\ 3\,^1P}$ ersetzt	Wert von Vinti
$\sum_n F_{n\,^1P-1\,^1S}$	0,298 40	0,275 32	0,5356	0,4911	0,4560	0,54

11b. Berechnung der $\mathrm{d}F/\mathrm{d}\nu$*-Werte für das kontinuierliche Spektrum.*

Die Gesamtstärke der Dispersion für das kontinuierliche Spektrum lautet allgemein:

$$\int_{\nu=\nu_g}^{\infty} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\nu}\,\mathrm{d}\nu. \tag{39}$$

Das Integral erstreckt sich von der Grenzfrequenz ν_g des kontinuierlichen und diskreten Spektrums bis zum Unendlichen. Dabei ist

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\nu} = \frac{8\pi^2 \cdot m_0 \cdot \nu}{3h} |\mathfrak{R}_{ki}|^2. \tag{5a}$$

Hier bedeutet ν die Frequenz, die dem Übergang vom Kontinuum nach dem Grundzustande entspricht; $|\mathfrak{R}_{ki}|^2$ bedeutet das Absolutquadrat des Koordinatenmatrixelementes für diesen Übergang, wobei zu beachten ist, daß der Index k hier einen Zustand des Kontinuums bezeichnet.

§ 1. Berechnung von $|\mathfrak{R}_{ki}|^2$ *und* $\mathrm{d}F/\mathrm{d}E$ *in erster Näherung.* Die Berechnung des Matrixelementes für die Kombination eines diskreten mit einem kontinuierlichen Zustand geht in ganz analoger Weise vor sich, wie die Berechnung der Matrix für zwei diskrete Zustände. Wir gehen wieder aus von der Beziehung

$$|\mathfrak{R}_{ki}|^2 = |x_{ki}|^2 + |y_{ki}|^2 + |z_{ki}|^2,$$

wobei speziell für die x-Koordinate

$$x_{ki} = \iint (x_1 + x_2)\, \Psi_k^* \Psi_i \,\mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2.$$

Hier bedeuten wieder x_1 und x_2 die Koordinaten der beiden Elektronen, Ψ_k, Ψ_i die Eigenfunktionen des Kontinuums und eines diskreten Zustandes (hier des Grundzustandes). Die Ψ_k approximieren wir durch Wasserstoffeigenfunktionen. Nach Gordon [1]) kann man die Eigenfunktion des H-Atoms folgendermaßen schreiben:

$$\psi_{n_r, l, m} = P_l^{|m|}(\cos\vartheta) \cdot e^{i m \varphi} X_{n_r l}(r), \tag{40}$$

wo

$$X_{n_r l} = e^{-kr} (2r)^l F(-n_r, 2l+2, 2kr). \tag{40a}$$

Also ist

$$\psi_{n_r l, m} = P_l^{|m|}(\cos\vartheta) \cdot e^{i m \varphi} \cdot e^{-kr} (2r)^l \cdot F(-n_r, 2l+2, 2kr).$$

Hierbei bedeutet

$$F(\alpha, \gamma, x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha_\nu \cdot x^\nu}{\gamma_\nu \cdot \nu!}, \tag{40b}$$

[1]) W. Gordon, Ann. d. Phys. **2**, 1031, 1929.

wo $\alpha_\nu = \alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+\nu-1)$ ist, die „entartete" hypergeometrische Funktion, die aus der hypergeometrischen Funktion

$$F(\alpha,\beta,\gamma,x) = \sum_\nu \frac{\alpha_\nu \cdot \beta_\nu \cdot x^\nu}{\gamma_\nu \cdot \nu!}$$

vermöge der Transformation $x \to \frac{x}{\beta}$ und $\beta \to \infty$ hervorgeht.

Ferner ist allgemein:

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{-2 m_0 \cdot E}. \tag{40c}$$

1. Beim *diskreten Spektrum* ist E negativ und gleich:

$$E = -\frac{2\pi^2 \cdot m_0 \cdot e^4 \cdot Z^2}{h^2 n^2};$$

also

$$k = \frac{4\pi^2 \cdot m_0 \cdot e^2 \cdot Z}{h^2 \cdot n}, \quad \text{und da} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 \cdot e^2},$$

$$k = \frac{Z}{n a_0} \quad \text{(für diskrete Zustände)};$$

also

$$n = \frac{Z}{k a_0}. \tag{41}$$

n ist dabei die (reelle) Hauptquantenzahl. Die radiale Quantenzahl n_r ist allgemein: $n_r = n - l - 1$; also ist

$$n_r = \frac{Z}{k a_0} - l - 1. \tag{42}$$

2. Beim *Kontinuum* wird die Energie positiv, k also imaginär:

$$k = -i\varkappa \text{ (fürs Kontinuum)}$$

und daher

$$n = \frac{iZ}{\varkappa a_0},$$

also

$$n_r = \frac{iZ}{\varkappa a_0} - l - 1. \tag{42a}$$

Während Ψ_i die Heliumeigenfunktion des Grundzustandes bedeutet, und zwar in

1. Näherung: $\Psi_i = \frac{4{,}805}{a_0^3\pi} \cdot e^{-\frac{1{,}6875\, r_1}{a_0} - \frac{1{,}6875\, r_2}{a_0}} = A \cdot e^{-1{,}6875 \frac{r_1 + r_2}{a_0}}$,

2. Näherung: $\Psi_i = \frac{2{,}2847}{a_0^3\pi}\left\{e^{-\frac{2{,}2\, r_1}{a_0} - \frac{1{,}3\, r_2}{a_0}} + e^{-\frac{2{,}2\, r_2}{a_0} - \frac{1{,}3\, r_1}{a_0}}\right\}$,

setzt sich Ψ_k wieder aus Wasserstoffeigenfunktionen zusammen. Wegen der Auswahlregel ist in Ψ_k $l = 1$ zu setzen:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_{\substack{1,0,0\\Z=2}}(r_1\,\vartheta_1\,\varphi_1)\cdot\psi_{\substack{\varkappa,1,m\\Z=1}}(r_2\,\vartheta_2\,\varphi_2) + \psi_{\substack{1,0,0\\Z=2}}(r_2\,\vartheta_2\,\varphi_2)\cdot\psi_{\substack{\varkappa,1,m\\Z=1}}(r_1\,\vartheta_1\,\varphi_1)\right\}, \tag{43}$$

wo

$$\psi_{\substack{1,0,0\\Z=2}}(r_1\,\vartheta_1\,\varphi_1) = B\cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \quad \text{mit} \quad B = \sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}}, \tag{43a}$$

$$\psi_{\substack{\varkappa,1,m\\Z=1}}(r_2\,\vartheta_2\,\varphi_2) = N_{1,m}\cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2)\cdot e^{im\varphi_2}\cdot e^{i\varkappa r_2}\cdot 2r_2 F\left[-\frac{i}{\varkappa a_0}+2;\ 4;\ -2i\varkappa r_2\right]\cdot N_{\varkappa 1}, \tag{43b}$$

$$\psi_{\substack{1,0,0\\Z=2}}(r_2\,\vartheta_2\,\varphi_2) = B\cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0}},$$

$$\psi_{\substack{\varkappa,1,m\\Z=1}}(r_1\,\vartheta_1\,\varphi_1) = N_{1,m}\cdot P_1^{|m|}(\cos\vartheta_1)\cdot e^{im\varphi_1}\cdot e^{i\varkappa r_1}\cdot 2r_1\cdot F\left[-\frac{i}{\varkappa a_0}+2;\ 4;\ -2i\varkappa r_1\right]N_{\varkappa 1}.$$

N_{1m} und $N_{\varkappa 1}$ bedeuten die Normierungsfaktoren für den Winkelanteil und den Radialanteil der Eigenfunktion.

$$N_{1m} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}} = \begin{cases}\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}} & \text{für } m = \pm 1 \text{ [für die } x = \text{ und } y = \text{ Matrix],}\\ \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}} & \text{für } m = 0 \text{ [für die } z = \text{ Matrix].}\end{cases} \tag{43c}$$

Ferner ist[1])

$$N_{\varkappa l} = \sqrt{\frac{2\varkappa^{2l+2}\prod_{s=1}^{l}\left\{s^2+\left(\frac{1}{\varkappa a_0}\right)^2\right\}}{[(2l+1)!]^2\cdot e^{-\frac{\pi}{\varkappa a_0}}\varkappa a_0\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\pi}{\varkappa a_0}}}. \tag{43d}$$

Also

$$N_{\varkappa 1} = \frac{2}{3!\,a_0}\sqrt{\frac{\varkappa(a_0^2\varkappa^2+1)}{a_0\left\{1-e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right\}}}. \tag{43e}$$

[1]) W. Gordon, Ann. d. Phys. 2, 1031, 1929, Formel (26″).

So ergeben sich für die x-Matrix vier Glieder, wenn man die erste Näherung des Grundzustandes benutzt, und acht Glieder, wenn man die zweite Näherung des Grundzustandes verwendet. Diese reduzieren sich auf ein Glied bzw. zwei Glieder, ganz analog den Berechnungen der Matrix beim diskreten Spektrum. Wir begnügen uns hier beim Kontinuum mit den ersten beiden Näherungen für den Grundzustand, da die Rechnung sehr langwierig würde, wenn wir die in (29) angegebene Eigenfunktion des Grundzustandes benutzen würden[1]).

$$
\begin{aligned}
x_{ki} = {} & \frac{1}{\sqrt{2}} \int x_1 B \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0}} P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2)\, e^{-im\varphi_2} N_{1m} e^{-i\varkappa r_2} \cdot 2r_2 \\
& \cdot F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right] N_{\varkappa 1} \cdot A\, e^{-1{,}6875\frac{r_1+r_2}{a_0}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} \int x_2 \cdot B \cdot e^{-\frac{2r_1}{a_0}} P_1^{|m|}(\cos\vartheta_2)\, e^{-im\varphi_2} N_{1m} \cdot e^{-i\varkappa r_2} \cdot 2r_2 \\
& \cdot F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right] N_{\varkappa 1} \cdot A \cdot e^{-1{,}6875\frac{r_1+r_2}{a_0}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} \int x_1 \cdot B \cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0}} P_1^{|m|}(\cos\vartheta_1)\, e^{-im\varphi_1} N_{1m} \cdot e^{-i\varkappa r_1} \cdot 2r_1 \\
& \cdot F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_1\right] N_{\varkappa 1} \cdot A \cdot e^{-1{,}6875\frac{r_1+r_2}{a_0}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} \int x_2 \cdot B \cdot e^{-\frac{2r_2}{a_0}} P_1^{m|}(\cos\vartheta_1)\, e^{-im\varphi_1} N_{1m} \cdot e^{-iz r_1} \\
& \cdot 2r_1 F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_1\right] N_{\varkappa 1} \cdot A \cdot e^{-1{,}6875\frac{r_1+r_2}{a_0}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
x_{ki} = {} & \sqrt{2}\sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{2}{3!\,a_0}\sqrt{\frac{\varkappa(a_0^2\varkappa^2+1)}{a_0\left(1-e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right)}} \cdot \frac{4{,}805}{a_0^3\pi}\int_0^\infty r_1^2 \cdot e^{-\frac{r_1}{a_0}1{,}6875}\,\mathrm{d}r_1 \\
& \cdot 2\int_0^\infty r_2^4 \cdot e^{-\frac{1{,}6875\, r_2}{a_0} - i\varkappa r_2} F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right] \mathrm{d}r_2 \cdot \frac{16\pi^2}{3} \\
= {} & \frac{0{,}340\,73}{a_0^3}\sqrt{\frac{6\varkappa(a_0^2\varkappa^2+1)}{\left(1-e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right)}} \cdot \mathfrak{R}_1,
\end{aligned}
$$

[1]) J. A. Wheeler allerdings hat zur Berechnung der kontinuierlichen Werte die 4. Hylleraassche Näherung des Grundzustandes benutzt (Phys. Rev. **43**, 258, 1933).

wo

$$\mathfrak{R}_1 = 2\int_0^\infty r_2^4 \cdot e^{-\frac{1{,}6875\, r_2}{a_0} - i\varkappa r_2} F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right] \mathrm{d}\, r_2$$

$$= \frac{\frac{57}{a_0}\left\{i\varkappa + \frac{1{,}6875}{a_0}\right\}^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left\{\frac{1{,}6875}{a_0} - i\varkappa\right\}^{3 + \frac{i}{\varkappa a_0}}} \quad \text{[Ausrechnung im } \textit{Anhang}\text{]}.$$

$$|x_{ki}|^2_{m=\pm 1} = \frac{0{,}696\,58}{a_0^6} \frac{\varkappa\,(a_0^2\varkappa^2 + 1)}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}} \mathfrak{R}_1 \cdot \mathfrak{R}_1^*.$$

Nun ist

$$\mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_1^* = \frac{\frac{57}{a_0}\left\{i\varkappa + \frac{1{,}6875}{a_0}\right\}^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left\{\frac{1{,}6875}{a_0} - i\varkappa\right\}^{3 + \frac{i}{\varkappa a_0}}} \cdot \frac{\frac{57}{a_0}\left\{-i\varkappa + \frac{1{,}6875}{a_0}\right\}^{-\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left\{\frac{1{,}6875}{a_0} + i\varkappa\right\}^{3 - \frac{i}{\varkappa a_0}}};$$

setzt man

$$\alpha = \frac{1{,}6875}{a_0}; \quad \beta = \varkappa; \quad \gamma = 3; \quad \delta = \frac{1}{\varkappa a_0},$$

so ist also zu bilden:

$$\frac{(\alpha + i\beta)^{-\gamma + i\delta}}{(\alpha - i\beta)^{\gamma + i\delta}} \frac{(\alpha - i\beta)^{-\gamma - i\delta}}{(\alpha + i\beta)^{\gamma - i\delta}} = \frac{(\alpha + i\beta)^{2i\delta - 2\gamma}}{(\alpha - i\beta)^{2i\delta + 2\gamma}};$$

wir setzen jetzt $\alpha + i\beta = \varrho \cdot e^{i\varphi}$; $\alpha - i\beta = \varrho \cdot e^{-i\varphi}$, daher $\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\beta}{\alpha}$.

Dann folgt

$$[(\alpha + i\beta)(\alpha - i\beta)]^{-2\gamma} \left(\frac{\alpha + i\beta}{\alpha - i\beta}\right)^{2i\delta} = \frac{1}{(\alpha^2 + \beta^2)^{2\gamma}} e^{-4\delta \operatorname{arctg}\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)}$$

und daher

$$\mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_1^* = \left(\frac{57}{a_0}\right)^2 \frac{e^{-\frac{4}{\varkappa a_0} \operatorname{arctg} \frac{\varkappa a_0}{1{,}6875}}}{\left[\left(\frac{1{,}6875}{a_0}\right)^2 + \varkappa^2\right]^6}.$$

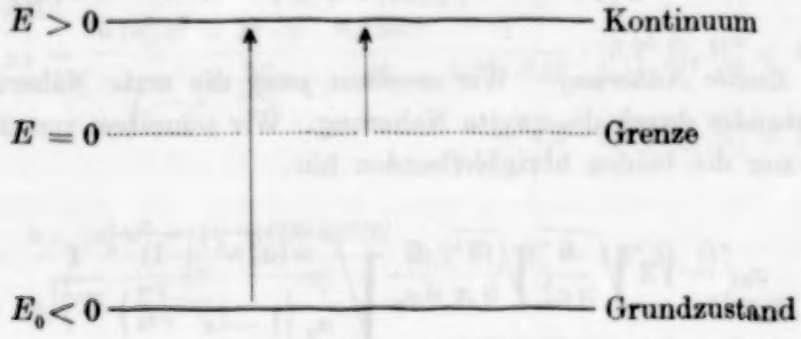
So ergibt sich schließlich:

$$|\mathfrak{R}_{ki}|^2 = \frac{13\,580\,\varkappa a_0 (a_0^2\varkappa^2 + 1)\, e^{-\frac{4}{\varkappa a_0} \operatorname{arctg} \frac{\varkappa a_0}{1{,}6875}}}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right)(1{,}6875^2 + \varkappa^2 a_0^2)^6} \cdot a_0^3. \tag{44}$$

Da die Eigenfunktionen bei Gordon in der $\varkappa$-Skale normiert sind, erhält man hier:

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\varkappa} = \frac{8\pi^2 \cdot m_0 \cdot \nu}{3h} |\mathfrak{R}_{ki}|^2.$$

Hier ist (vgl. die Figur)



$$\nu = \frac{E - E_0}{h} = -\frac{E_0}{h} + \nu'.$$

Nun gilt für das Kontinuum, wo $E > 0$, formal die Balmer-Formel

$$E = -\frac{RhZ^2}{n^2},$$

aber mit imaginärem n

$$n = \frac{iZ}{\varkappa a_0}.$$

Also folgt

$$E = Rh(\varkappa a_0)^2; \quad \nu' = R(\varkappa a_0)^2 \quad \text{und} \quad \nu = R\left\{(\varkappa a_0)^2 - \frac{E_0}{Rh}\right\}.$$

Daher

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}k} = \frac{8\pi^2 m_0}{3h} R\left\{\varkappa^2 a_0^2 - \frac{E_0}{Rh}\right\} \frac{13580\,(a_0^2\varkappa^2+1)\cdot \varkappa a_0 \cdot e^{-\frac{4}{\varkappa a_0}\operatorname{arctg} 0{,}592\,\varkappa a_0}}{\left\{1 - e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right\}(2{,}8476 + \varkappa^2 a_0^2)^6} a_0^3. \tag{45}$$

Wir setzen nun $\varkappa a_0 = x$; dann wird $\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\varkappa} = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} \cdot a_0$; also

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} = \frac{8\pi^2 m_0 \cdot R a_0^3}{3h}\left\{x^2 - \frac{E_0}{Rh}\right\} \frac{13580\,(x^2+1)\cdot x \cdot e^{-\frac{4}{x}\operatorname{arctg} 0{,}592\,x}}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{x}}\right)(2{,}8476 + x^2)^6}$$

oder, da

$$\frac{8\pi^2 m_0 R \cdot a_0^3}{h} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{E_0}{Rh} = -1{,}806\,48,$$

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} = \frac{4526{,}6\,(x^2 + 1{,}806\,48)(x^2+1)\cdot x \cdot e^{-\frac{4}{x}\operatorname{arctg} 0{,}592\,x}}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{x}}\right)(2{,}8476 + x^2)^6}; \tag{45 a}$$

da $E = Rh\,x^2$, so folgt

$$Rh\,\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}E} = \frac{4526{,}6\,(x^2 + 1{,}806\,48)\,(x^2+1)\cdot e^{-\frac{4}{x}\operatorname{arctg} 0{,}592\,x}}{2\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{x}}\right)(2{,}8476 + x^2)^6} = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\left(\frac{E}{Rh}\right)}\cdot \quad (45\,\mathrm{b})$$

§ 2. Zweite Näherung. Wir ersetzen jetzt die erste Näherung des Grundzustandes durch die zweite Näherung. Wir schreiben von den acht Gliedern nur die beiden übrigbleibenden hin:

$$\underset{m=\pm 1}{x_{ki}} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\frac{2}{6a_0}\sqrt{\frac{\varkappa(a_0^2\varkappa^2+1)}{a_0\left\{1 - e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right\}}}\,\frac{1}{\pi a_0^3}$$

$$\cdot 2{,}2847\int_0^\infty r_1^2\, e^{-\frac{r_1}{a_0}\cdot 4{,}2}\,\mathrm{d}r_1 \cdot 2\int r_2^4\cdot e^{-\frac{1{,}2\,r_2}{a_0} - i\varkappa r_2} F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right]\mathrm{d}r_2\,\frac{16\pi^2}{3}$$

$$+ \sqrt{2}\sqrt{\frac{8}{\pi a_0^3}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\frac{2}{6a_0}\sqrt{\frac{\varkappa(a_0^2\varkappa^2+1)}{a_0\left\{1 - e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right\}}}\cdot\frac{1}{\pi a_0^3}$$

$$\cdot 2{,}2847\int_0^\infty r_1^2\cdot e^{-\frac{r_1}{a_0}\cdot 3{,}2}\,\mathrm{d}r_1 \cdot 2\int r_2^4\, e^{-\frac{2{,}2\,r_2}{a_0} - i\varkappa r_2} F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right]\mathrm{d}r_2\cdot\frac{16\pi^2}{3}\cdot$$

Nun ist:

$$2\cdot\int_0^\infty r_2^4\, e^{-\frac{1{,}2\,r_2}{a_0} - i\varkappa r_2}\cdot F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right]\mathrm{d}r_2 = \mathfrak{R}_2$$

$$= \frac{33{,}6}{a_0}\,\frac{\left\{i\varkappa + \frac{1{,}2}{a_0}\right\}^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left(\frac{1{,}2}{a_0} - i\varkappa\right)^{3 + \frac{i}{\varkappa a_0}}}\cdot$$

$$2\cdot\int_0^\infty r_2^4\cdot e^{-\frac{2{,}2\,r_2}{0} - i\varkappa r_2} F\left[\frac{i}{\varkappa a_0} + 2; 4; 2i\varkappa r_2\right]\mathrm{d}r_2 = \mathfrak{R}_3$$

$$= \frac{81{,}6}{a_0}\,\frac{\left\{i\varkappa + \frac{2{,}2}{a_0}\right\}^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left(\frac{2{,}2}{a_0} - i\varkappa\right)^{3 + \frac{i}{\varkappa a_0}}}\cdot$$

(vgl. *Anhang*). Also:

$$x_{\substack{ki \\ m=\pm 1}} = \sqrt{\frac{6\,(a_0^2\varkappa^2+1)\cdot\varkappa}{1-e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}}\cdot\frac{8{,}1233}{a_0^3}\left\{\frac{\mathfrak{R}_2}{4{,}2^3}+\frac{\mathfrak{R}_3}{3{,}2^3}\right\}}$$

$$|x_{ki}|^2_{m=\pm 1} = \frac{6\,(a_0^2\varkappa^2+1)\cdot\varkappa}{1-e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}}\cdot\frac{8{,}1233^2}{a_0^6}\;\frac{1}{4{,}2^6\cdot 3{,}2^6}\cdot\{3{,}2^6\,\mathfrak{R}_2\,\mathfrak{R}_2^* + 4{,}2^6\,\mathfrak{R}_3\,\mathfrak{R}_3^* + 4{,}2^3\cdot 3{,}2^3[\mathfrak{R}_3\cdot\mathfrak{R}_2^* + \mathfrak{R}_2\cdot\mathfrak{R}_3^*]\}.$$

Daher:

$$|\mathfrak{R}_{ki}|^2 = \frac{\varkappa a_0\,(a_0^2\varkappa^2+1)}{a_0\left\{1-e^{-\frac{2\pi}{\varkappa a_0}}\right\}}\;\frac{0{,}00040309}{a_0^6}\{3{,}2^6\,\mathfrak{R}_2\,\mathfrak{R}_2^* + 4{,}2^6\,\mathfrak{R}_3\,\mathfrak{R}_3^* + 4{,}2^3\cdot 3{,}2^3[\mathfrak{R}_3\cdot\mathfrak{R}_2^* + \mathfrak{R}_2\,\mathfrak{R}_3^*]\}. \quad (46)$$

Nun ist:

$$\mathfrak{R}_2\cdot\mathfrak{R}_2^* = \frac{33{,}6^2}{a_0^2}\;\frac{1}{\left[\left(\frac{1{,}2}{a_0}\right)^2+\varkappa^2\right]^6}\cdot e^{-\frac{4}{\varkappa a_0}\operatorname{arctg}\frac{\varkappa a_0}{1{,}2}}, \quad (46\,a)$$

$$\mathfrak{R}_3\cdot\mathfrak{R}_3^* = \frac{81{,}6^2}{a_0^2}\;\frac{1}{\left[\left(\frac{2{,}2}{a_0}\right)^2+\varkappa^2\right]^6}\,e^{-\frac{4}{\varkappa a_0}\operatorname{arctg}\frac{\varkappa a_0}{2{,}2}}, \quad (46\,b)$$

$$\mathfrak{R}_3\cdot\mathfrak{R}_2^* + \mathfrak{R}_2\cdot\mathfrak{R}_3^* = \frac{33{,}6\cdot 81{,}6}{a_0^2}\cdot\frac{2}{N},$$

wo

$$N = \left(\frac{2{,}2\cdot 1{,}2}{a_0^2}-\varkappa^2-\frac{3{,}4}{a_0}\cdot i\varkappa\right)^{3+\frac{i}{\varkappa a_0}}\cdot\left(\frac{2{,}2\cdot 1{,}2}{a_0^2}-\varkappa^2+\frac{3{,}4}{a_0}\cdot i\varkappa\right)^{3-\frac{i}{\varkappa a_0}}$$

$$= e^{\frac{2}{\varkappa a_0}\operatorname{arctg}\frac{3{,}4\,\varkappa a_0}{2{,}64-\varkappa^2 a_0^2}}\;\frac{1}{a_0^{12}}\{2{,}2^2\cdot 1{,}2^2+(\varkappa a_0)^4-(\varkappa a_0)^2\,(5{,}28-3{,}4^2)\}^3$$

$$\mathfrak{R}_3\cdot\mathfrak{R}_2^* + \mathfrak{R}_2\cdot\mathfrak{R}_3^* = 5483{,}52\;\frac{a_0^{10}\,e^{-\frac{2}{x}\operatorname{arctg}\frac{3{,}4\,x}{2{,}64-x^2}}}{(6{,}97+x^4+6{,}28\,x^2)^3}. \quad (46\,c)$$

So ergibt sich schließlich:

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} = \frac{(x^2+1{,}80648)\,(x^2+1)\cdot x}{1-e^{-\frac{2\pi}{x}}}\left\{\frac{c_1\cdot e^{-\frac{4}{x}\operatorname{arctg}\frac{x}{1{,}2}}}{(1{,}2^2+x^2)^6}+\frac{c_2\cdot e^{-\frac{4}{x}\operatorname{arctg}\frac{x}{2{,}2}}}{(2{,}2^2+x^2)^6}+\frac{c_3\cdot e^{-\frac{2}{x}\operatorname{arctg}\frac{3{,}4\,x}{2{,}64-x^2}}}{[6{,}97+x^4+6{,}28\,x^2]^3}\right\}, \quad (47)$$

wo

$$c_1 = 162{,}88, \quad c_2 = 4910{,}9, \quad c_3 = 1788{,}7,$$

und daraus wieder

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\left(\frac{E}{Rh}\right)} = \frac{1}{2x} \cdot \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}.$$

§ 3. In der nun folgenden Tabelle stellen wir sowohl die $\mathrm{d}F/\mathrm{d}E$-Werte als auch die $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$-Werte nebst den dazugehörigen Summenwerten zusammen und zum Vergleich die Werte von Vinti und Wheeler. Ebenso tragen wir bei der Darstellung einer Schaukurve der kontinuierlichen F-Werte sowohl $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$ als Funktion von x, als auch $\mathrm{d}F/\mathrm{d}E$ als Funktion von E auf.

Kritik der berechneten F-Werte.

Aus der Tabelle der $\int \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x$-Werte und den Integralkurven ist ersichtlich, daß der Integralwert von Vinti (1,55) unserem Wert zweiter Näherung ziemlich nahekommt, ein Zeichen dafür, daß die von Vinti

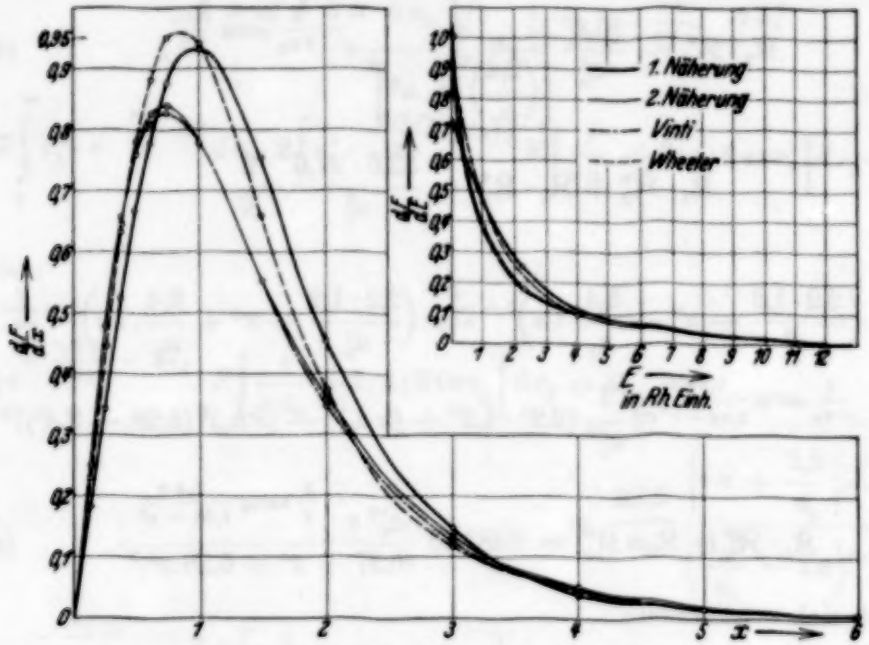


Fig. 1. Dispersionsstärken für das Kontinuum.

benutzte Eckartsche Eigenfunktion für den Grundzustand offenbar der Eigenfunktion zweiter Näherung von Hylleraas sehr ähnlich ist. Die Werte des absteigenden Astes der Integralkurve zweiter Näherung liegen etwas höher als die Vinti-Werte, so daß der Integrationswert zweiter

Tabelle 4.

x	$\frac{dF}{dx}$ (1. Näh.)	$\frac{dF}{dx}$ (2. Näh.)	$\frac{dF}{dx}$ Vinti	$\frac{dF}{dx}$ Wheeler	E	$\frac{dF}{dE}$ (1. Näh.)	$\frac{dF}{dE}$ (2. Näh.)	$\frac{dF}{dE}$ Vinti	$\frac{dF}{dE}$ Wheeler
0,125	0,178 8	0,251 1	0,248 7	0,23	0,0156	0,715 3	1,004 4	0,995	0,92
0,250	0,340 4	0,466 4	0,478 5	0,445	0,0625	0,680 9	0,932 8	0,957	0,89
0,375	0,517 3	0,640 3	0,657 7	0,6337	0,1406	0,689 7	0,853 7	0,877	0,845
0,500	0,659	0,751 5	0,767 0	0,78	0,25	0,659 0	0,751 5	0,767	0,78
0,625	0,771 5	0,811 0	0,827 5	0,881	0,3906	0,617 2	0,648 8	0,662	0,705
0,750	0,867 5	0,824 0	0,840	0,9525	0,5625	0,578 3	0,549 3	0,560	0,635
1,00	0,923 9	0,767 5	0,778	0,940	1	0,461 9	0,383 7	0,389	0,47
1,50	0,747 5	0,549 1	0,546 0	0,66	2,25	0,249 1	0,183 0	0,182	0,22
2	0,448 4	0,357 7	0,349 2	0,372	4	0,112 1	0,089 42	0,087 3	0,093
3	0,148 1	0,133 9	0,127 8	0,12	9	0,024 7	0,022 31	0,021 3	0,020
4	0,037 9	0,052 1	0,047 04	0,0448	16	0,004 73	0,006 51	0,005 88	0,0056
5	0,017 99	0,021 17	0,018 6	—	25	0,001 80	0,002 11	0,001 86	—
6	0,007 35	0,009 32	0,008 06	—	36	0,000 61	0,000 77	0,000 67	—
7	0,003 55	0,004 72	0,002 72	—	49	0,000 25	0,000 34	0,000 27	—

Tabelle 5.

$\int \frac{dF}{dx} dx$ (1. Näherung)	$\int \frac{dF}{dx} dx$ (2. Näherung)	$\int \frac{dF}{dx} dx$ (Wheeler)	$\int \frac{dF}{dx} dx$ (Vinti)
1,71	1,56	1,58	1,55
$\int \frac{dF}{dx} dx + \Sigma F_{ki} + D$ (1. Näherung)	$\int \frac{dF}{dx} dx + \Sigma F_{ki} + D$ (2. Näherung)	$\int \frac{dF}{dx} dx + \Sigma F_{ki} + D$ Wheeler	$\int \frac{dF}{dx} dx + \Sigma F_{ki} + D$ Vinti
2,027	2,058	—	2,13

D bedeutet hier den Anteil der doppelt erregten Zustände. Die Summenwerte ΣF_{ki} wurden der Tabelle 3 entnommen, und zwar für die erste Näherung der Wert 0,27532, für die zweite Näherung der Wert 0,4560.

Näherung den Wert 1,56 annimmt. Daß die F-Werte zweiter Näherung und die von Vinti ermittelten Werte nahezu übereinstimmen würden, war nach der Übereinstimmung der F-Werte im diskreten Gebiet zu erwarten. Der von Wheeler angegebene Wert 1,58 (vierte Näherung des Grundzustandes von Hylleraas) fällt etwas höher aus. Es scheint mir allerdings, daß der Wert, den die Integralkurve von Wheeler liefert, höher ist als 1,58 (siehe Kurven).

Interessant ist der Vergleich der Summen- und Integrationswerte der ersten bzw. der zweiten Näherung in Hinsicht auf den F-Summensatz, nach dem für die gesamte Dispersionsstärke der Wert 2 zu erwarten ist. Die Summenwerte der ersten Näherung kommen offenbar zu klein, die Integralwerte zu groß heraus. Der Fehler gleicht sich in der Gesamtsumme 2,027 aus und gibt einen überraschend guten Wert. Der Summenwert der zweiten Näherung (unkorrigiert) scheint etwas zu groß zu sein, während der Integrationswert der zweiten Näherung mit dem Werte von Vinti nahezu übereinstimmt. Der Anteil $D = 0{,}042$ der doppelt erregten Zustände zur gesamten Dispersionsstärke — von Vinti zu 2% des Gesamtwertes errechnet — wurde ebenfalls beim Endwert mit berücksichtigt.

III. Berechnung der Dispersionswerte und der Dielektrizitätskonstante.

§ 1. Die Dispersionsstärken sind jetzt sowohl für das diskrete als auch für das kontinuierliche Spektrum so weit bekannt, daß die Dispersionswerte für einfallendes Licht verschiedener Wellenlänge berechnet werden können. Man muß also in die eingangs erwähnte Dispersionsformel, die wir in folgender Form schreiben können:

$$n-1=\frac{N_i\cdot e^2}{2\pi m_0}\left\{\sum_k \frac{F_{ki}}{\nu_{ki}^2-\nu_e^2}+\int_0^\infty \frac{\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x}{z^2-\nu_e^2}\right\},\quad \text{wo } z=R\left\{x^2-\frac{E_0}{Rh}\right\},\quad (1\,\mathrm{a})$$

die verschiedenen Werte für F_{ki}, $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$, ν_{ki} und z bei zunächst festem ν_e einsetzen. Es wurden dabei nicht die wirklichen Frequenzen, sondern die reziproken Wellenzahlen in cm^{-1}-Einheiten benutzt, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Der Faktor vor der Klammer berechnet sich dann zu

$$\frac{N_i\cdot e^2}{2\pi m_0\cdot c^2}=\frac{27{,}0609\cdot 10^{18}\cdot 4{,}77^2\cdot 10^{-20}}{2\pi\cdot 9{,}000\cdot 10^{-28}\cdot 9\cdot 10^{20}}=1{,}2118\cdot 10^6.$$

Dabei wurden für e^2, m_0, c^2 abgerundete Werte eingesetzt. Wenn man die von Birge[1]) angegebenen genauen Werte benutzt:

$$N_i = (2{,}705_{60} \pm 0{,}003) \cdot 10^{19},$$
$$e^2 = (22{,}752_9 \pm 0{,}045) \cdot 10^{-20},$$
$$m_0 = (9{,}035_{10} \pm 0{,}010) \cdot 10^{-28} \text{ (spektroskopisch)},$$
$$m_0 = (8{,}994_{25} \pm 0{,}014) \cdot 10^{-28} \text{ (aus Ablenkung ermittelt)},$$
$$c^2 = (8{,}98776 \pm 0{,}00024) \cdot 10^{20},$$

so erhalten wir:

$$\frac{N_i \cdot e^2}{2\pi m_0 \cdot c^2} = \left.\begin{matrix} 1{,}2066 \\ 1{,}2121 \end{matrix}\right\} \cdot 10^6 \begin{matrix} \text{(spektroskopisch)} \\ \text{(aus Ablenkung ermittelt).} \end{matrix}$$

Der oben benutzte Wert deckt sich also fast genau mit dem aus der Ablenkung ermittelten.

Zum Vergleich mit der Theorie wurden die von Cuthbertson und Koch[2]) experimentell ermittelten $(n-1)$-Werte für $\lambda_e = 6438$ Å bis $\lambda_e = 2303$ Å herangezogen. Die Spalte 1 der Tabelle 6 enthält die Summenanteile (zweiter Näherung mit Korrektion der beiden ersten Übergänge) der geschweiften Klammer in (1a) in 10^{-13}-Einheiten für die verschiedenen

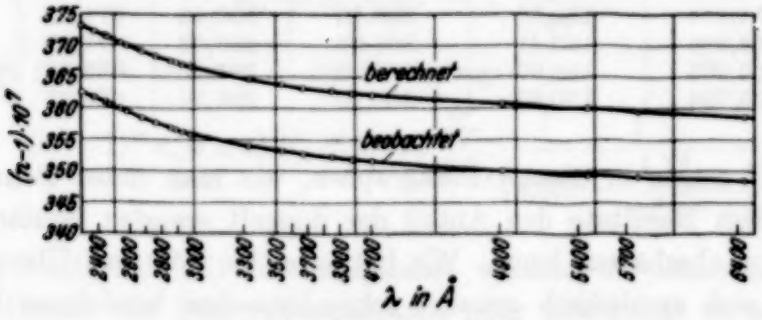


Fig. 2. Dispersion des Heliums.

einfallenden Wellenlängen. Es wurden für jede Wellenlänge 11 Übergänge berechnet, nämlich von $1\,^1S - 2\,^1P$ bis $1\,^1S - 12\,^1P$, der Rest wurde abgeschätzt. In der Spalte 2 sind die entsprechenden Anteile der Integrale eingetragen. In Spalte 3 sind die Gesamtsummen der beiden Anteile zusammengestellt. In den Spalten 4 und 5 endlich finden sich die beobachteten und berechneten Dispersionswerte in 10^{-7}-Einheiten. Man erhält im Mittel (Spalte 6) eine Differenz von 3% der experimentellen und berechneten Dispersionswerte (vgl. auch die Figur 2).

---

[1]) R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl., 1. Juli 1929, Nr. 1. — [2]) Übersichtlich dargestellt von K. F. Herzfeld u. K. L. Wolff, Ann. d. Phys. **76**, 71 und 567, 1925.

Tabelle 6.

λ_e in Å	1 Anteil der Summe 2. Näherung in 10^{-13}-Einh.	2 Anteil des Integrals 2. Näherung in 10^{-13}-Einh.	3 [1] Gesamtsumme der beiden Anteile	4 $(n-1)\cdot 10^7$ beobachtet	5 $(n-1)\cdot 10^7$ berechnet	6 Differenz in %
6438	147,420	147,05	296,07	348,63	358,77	2,8
5790	147,69	147,31	296,60	349,17	359,42	2,8
5462	147,867	147,46	296,93	349,25	359,82	3,0
4917	148,305	147,77	297,67	349,89	360,71	3,1
4109	149,114	148,09	298,80	351,39	362,08	3,1
3985	149,293	148,14	299,03	351,73	362,36	3,0
3861	149,556	148,21	299,36	351,97	362,76	3,1
3681	149,831	148,34	299,77	352,54	363,26	3,1
3545	150,114	148,43	300,14	353,13	363,71	3,0
3342	150,606	148,68	300,88	353,96	364,60	3,0
2968	151,811	149,27	302,68	356,05	366,78	3,0
2926	151,984	149,32	302,90	356,24	367,05	3,1
2894	152,109	149,43	303,14	356,46	367,34	3,1
2858	152,268	149,47	303,34	356,72	367,58	3,1
2761	152,714	149,67	303,98	357,49	368,36	3,1
2754	152,745	149,70	304,04	357,60	368,43	3,0
2676	153,150	149,89	304,64	358,27	369,16	3,1
2577	153,716	150,12	305,43	359,16	370,12	3,1
2536	153,973	150,19	305,76	359,59	370,52	3,1
2465	154,444	150,36	306,40	360,46	371,30	3,0
2448	154,566	150,41	306,57	360,63	371,50	3,0
2379	155,083	150,60	307,28	361,46	372,36	3,1
2303	155,704	150,80	308,10	362,58	373,36	3,0

§ 2. Wir zeigen in diesem Paragraphen, wie man unter Benutzung der Vintischen Resultate den Anteil der doppelt erregten Zustände an der Dispersion abschätzen kann. Wir hatten es bis jetzt mit Übergängen zu tun, die sich symbolisch genauer folgendermaßen bezeichnen lassen:

$$(1s)(1s)\,{}^1S \to (1s)(2p)\,{}^1P;$$
$$(1s)(1s)\,{}^1S \to (1s)(3p)\,{}^1P \ldots (1s)(1s)\,{}^1S \to (1s)(mp)\,{}^1P,$$

d. h. das eine Elektron bleibt dauernd im Grundzustand, während das zweite Elektron in die $2p$-, $3p$-, ..., mp-Zustände geht. Es sind jedoch auch Übergänge möglich, bei denen auch das zweite Elektron angeregt wird, und zwar nach der Laporteschen Regel, Übergänge aus dem Grundzustand in die Zustände

$$(ms)(np);\quad (mp)(nd);\quad (md)(nf);\quad \ldots$$

Für den Übergang $(1s)(1s)\,1\,{}^1S \to (2s)(2p)\,{}^1P$ hat Vinti den F-Wert zu 0,0114 berechnet. Die Frequenz des Übergangs ist nach Vinti

[1] Der Anteil der doppelt erregten Zustände wurde hier berücksichtigt.

$\nu_{ki} \sim 4{,}56\,R$. Der Beitrag, den dieser Übergang zur Dispersionssumme liefert, ist also:

$$(n-1)' = \frac{N_i \cdot e^2}{2\pi m_0} \cdot \frac{0{,}0114}{4{,}56^2\,R^2 - \nu_e^2},$$

$$= \frac{N_i \cdot e^2}{2\pi m_0 R^2} \cdot \frac{0{,}0114}{4{,}56^2 - \frac{\nu_e^2}{R^2}},$$

$$(n-1)' = 8\pi a_0^3 N_i \cdot \frac{0{,}0114}{4{,}56^2 - \frac{\nu_e^2}{R^2}}. \tag{48}$$

Setzen wir hier für ν_e die größte vorkommende Frequenz, die der Wellenlänge $\lambda_e = 2303$ Å entspricht, so erhält man eine obere Grenze des Beitrages:

$$(n-1)' \lessapprox 0{,}565 \cdot 10^{-7}.$$

Für die Übergänge $1\,^1S \to (2s)(mp)\,^1P$, wo $m = 3, 4, \ldots, 10$, gibt Vinti als Gesamtsumme an: $\sum_k F_{ki} < 0{,}00154$. Setzt man näherungsweise

$$\nu_{ki} \sim R\left\{5{,}807 - 1 - \frac{1}{m^2}\right\},$$

so folgt für den Beitrag dieser Übergänge:

$$(n-1)'' < 8\pi a_0^3 N_i \cdot 0{,}00154 \sum_{m=3}^{10} \frac{1}{\left(4{,}807 - \frac{1}{m^2}\right)^2 - \frac{\nu_e^2}{R^2}}. \tag{49}$$

Dieser Wert muß mit 16 multipliziert werden, um näherungsweise eine obere Grenze des Dispersionsbeitrages aller Übergänge zu erhalten, und zwar handelt es sich hierbei um Übergänge aus dem Grundzustand in einen der Zustände, die in dem Schema

$$\begin{array}{llll} (2s)(2p) & (2s)(3p) & (2s)(4p) \ldots & (2s)(10p) \\ (3s)(2p) & (3s)(3p) & (3s)(4p) \ldots & (3s)(10p) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ (9s)(2p) & (9s)(3p) & \ldots\ldots\ldots & (9s)(10p) \\ (10s)(2p) & (10s)(3p) & \ldots\ldots\ldots & (10s)(10p) \end{array}$$

außerhalb der Diagonale stehen[1]).

Man erhält also als obere Grenze für

$$16\,(n-1)'' < 1{,}150 \cdot 10^{-7}.$$

[1]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **42**, 637, 1932.

Für die Summe der F-Werte der Übergänge aus dem Grundzustand in einen der Zustände in der Diagonale [außer $(2s)(2p)$] gibt Vinti als obere Grenze an: $\sum_k F_{ki} < 0{,}006$, für die entsprechenden Frequenzen den Näherungsausdruck:

$$\nu_{ki} \sim R\left\{5{,}807 - \frac{5{,}44}{n^2}\right\},$$

wo $n = 3, 4, \ldots, 10$. Man erhält also als Beitrag

$$(n-1)''' < 8\pi a_0^3 N_i \cdot 0{,}006 \sum_{n=3}^{10} \frac{1}{\left(5{,}807 - \frac{5{,}44}{n^2}\right)^2 - \frac{\nu_e^2}{R^2}}, \tag{50}$$

$$< 0{,}228 \cdot 10^{-7}.$$

Für den Beitrag aller bisher betrachteten Übergänge nach doppelt erregten Zuständen $1\,^1S \to (ms)(np)$ erhält man also als obere Grenze

$$(n-1) < 1{,}943 \cdot 10^{-7}.$$

Den Einfluß der übrigen, doppelt angeregten Zustände kann man nach Vinti vernachlässigen.

§ 3. Ein weiteres Mittel, unsere Rechnungen mit der Erfahrung zu vergleichen, gibt uns die Maxwellsche Beziehung

$$n = \sqrt{\varepsilon} \tag{51}$$

an die Hand. Es ist

$$\varepsilon = 1 + \frac{N_i \cdot e^2}{\pi m_0 \cdot c^2}\left\{\sum_k \frac{F_{ki}}{\bar{\nu}_{ki}^2} + \int_0^\infty \frac{\frac{dF}{dx}\,dx}{\bar{z}^2}\right\} + \bar{D}, \tag{52}$$

wo $\bar{z} = \frac{z}{c} = \frac{R}{c}\left(x^2 - \frac{E_0}{Rh}\right)$ und $\bar{D}$ der Beitrag der doppelt angeregten Zustände bedeutet. Obige Beziehung folgt aus der Formel (1a), wenn man die Wellenlänge des einfallenden Lichtes unendlich groß werden läßt $(\nu_e \to 0)$. Nun folgt aus unseren theoretischen Werten:

$$\sum_k \frac{F_{ki}}{\bar{\nu}_{ki}^2} = 138{,}8 \cdot 10^{-13}, \tag{52a}$$

$$\int_0^\infty \frac{\frac{dF}{dx}\,dx}{\bar{z}^2} = 146{,}5 \cdot 10^{-13}. \tag{52b}$$

$\bar{D}$ berechnet sich in analoger Weise nach Formel (48), (49), (50). Man erhält wieder als oberen Grenzwert:

$$\bar{D} < \frac{8\pi a_0^3 N_i}{0{,}5}\left\{\frac{0{,}0114}{4{,}56^2} + \frac{0{,}0246}{4{,}696^2} + \frac{0{,}006}{5{,}203^2}\right\}. \tag{52c}$$

$$\bar{D} < 3{,}86 \cdot 10^{-7}.$$

Also ist

$$\varepsilon_{\text{ber}} = 1{,}00006953.$$

Dies vergleichen wir mit dem experimentellen Wert

$$\varepsilon_{\text{exp}} = 1{,}0000693\ ^{1}).$$

Es ergibt sich also für $\varepsilon - 1$ eine Differenz von 0,3%. Zum Vergleich seien noch die berechneten Werte von Atanasanoff[2])

$$\varepsilon = 1{,}0000653$$

und Hassé[3])

$$\varepsilon = 1{,}0000691$$

genannt.

Anhang.

a)
$$\int_0^\infty e^{-nx\left(1+\frac{27}{32}\right)} \cdot x^s \, \mathrm{d}x = \frac{2}{\left[n\left(1+\frac{27}{32}\right)\right]^{s}},$$

wie sich aus der allgemeinen Formel

$$\int_0^\infty e^{-\delta x} \cdot x^s \, \mathrm{d}x = \frac{\varepsilon!}{\delta^{s+1}}$$

ergibt

b)
$$\int_0^\infty x^4 \, e^{-x\left(\frac{1}{2}+\frac{27}{32}n\right)} \cdot L_{n+1}^3(x) \, \mathrm{d}x = K$$

[vgl. Formel (14)].

Dieses Integral ist von der allgemeinen Gestalt

$$K_p = \int_0^\infty x^q \cdot e^{-\gamma x} L_p^{(s)}(x) \, \mathrm{d}x.$$

Man berechnet es am einfachsten mit Hilfe der erzeugenden Funktion der Laguerreschen Polynome. Es ist[4])

$$\sum_{p=s}^{\infty} \frac{L_p^{(s)}(x)}{p!} \cdot t^p = (-1)^s \cdot \frac{t^s}{(1-t)^{s+1}} \cdot e^{-\frac{x \cdot t}{1-t}}.$$

---

[1]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolff, Ann. d. Phys. **76**, 71 u. 567, 1925. — [2]) und [3]) Zitiert in J. H. van Vleck, „The theory of electric and magnetic susceptibilities". — [4]) Vgl. z. B. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 486, 1926.

Also

$$\sum_{p=s}^{\infty} \frac{t^p}{p!} K_p = (-1)^s \frac{t^s}{(1-t)^{s+1}} \int_0^{\infty} e^{-x\left(\frac{t}{1-t}+\gamma\right)} \cdot x^q \, \mathrm{d}x,$$

$$= \frac{(-1)^s \cdot t^s \cdot q!}{(1-t)^{s+1}\left(\gamma + \frac{t}{1-t}\right)^{q+1}} = \frac{(-1)^s \, t^s \cdot q!}{(1-t)^{s-q}\,[\gamma - (\gamma-1)\,t]^{q+1}}.$$

Um also K_p zu bestimmen, muß man die rechts stehende Funktion nach Potenzen von t entwickeln und alle Glieder mit t^p sammeln. Der Faktor dieses Terms ist dann $\frac{K_p}{p!}$.

Hier ist speziell:

$$q = 4; \quad \gamma = \tfrac{1}{2} + \tfrac{27}{32} n; \quad s = 3; \quad p = n + 1.$$

Wir entwickeln also

$$\frac{(-1)^3 \cdot 4! \cdot t^3}{(1-t)^{-1}\,[\gamma - (\gamma-1)\,t]^5}$$

nach Potenzen von t. Das liefert

$$-\frac{4!}{\gamma^5}(t^3 - t^4) \sum_{\nu}^{\infty} \binom{-5}{\nu} \left[-\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\right]^{\nu} \cdot t^{\nu}.$$

Wir erhalten daher zwei Glieder, nämlich für $3 + \nu = n + 1$, d. h. $\nu = n - 2$ und für $4 + \nu = n + 1$, d. h. $\nu = n - 3$. Also

$$K = (n+1)! \left\{ \frac{(n+1)!\,(\gamma-1)^{n-3}}{(n-3)!\,\gamma^{n+2}} - \frac{(n+2)!\,(\gamma-1)^{n-2}}{(n-2)!\,\gamma^{n+3}} \right\}.$$

c) [1]
$$\int x^5 e^{-\gamma x} L_{n+1}^3(x) \, \mathrm{d}x = \overline{K}.$$

Hier ist $q = 5$, $s = 3$, $p = n + 1$ zu setzen. Also muß man

$$\frac{(-1)^3\, 5!\, t^3}{(1-t)^{-2}\,[\gamma - (\gamma-1)\,t]^6}$$

nach Potenzen von t entwickeln. Das gibt:

$$-\frac{5!}{\gamma^6}\{t^3 - 2t^4 + t^5\} \sum_{0}^{\infty} \binom{-6}{\nu} \left(-\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^{\nu} \cdot t^{\nu}.$$

Hier sammeln wir alle Glieder mit der Potenz t^{n+1}. Wir erhalten drei Glieder, nämlich $\nu = n - 2$; $\nu = n - 3$; $\nu = n - 4$. Also:

$$\overline{K} = (n+1)! \left\{ -\frac{(\gamma-1)^{n-2}\,(n+3)!}{\gamma^{n+4}\,(n-2)!} + \frac{2\,(\gamma-1)^{n-3}\,(n+2)!}{\gamma^{n+3}\,(n-3)!} - \frac{(\gamma-1)^{n-4}\,(n+1)!}{\gamma^{n+2}\,(n-4)!} \right\}$$

[1] c) und d) wird verwendet bei der Berechnung der Beziehung (37) und (38).

d) $$\int_0^\infty x^6 \cdot e^{-\gamma x} L_{\mu+1}^3(x)\,\mathrm{d}x = \overline{\overline{K}}.$$

Hier ist $q = 6$, $s = 3$, $p = \mu + 1$. Also muß man:

$$\frac{(-1)^3 \cdot 6!\, t^3}{(1-t)^{-3}[\gamma - (\gamma-1)\cdot t]^7}$$

$$= -\frac{6!}{\gamma^7}\{t^3 - 3t^4 + 3t^5 - t^6\} \sum_0^\infty{}_\nu \binom{-7}{\nu}\left(-\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^\nu \cdot t^\nu$$

nach Potenzen von t entwickeln und alle Glieder mit der Potenz $t^{\mu+1}$ sammeln. Wir erhalten vier Glieder:

$$\overline{\overline{K}} = (\mu+1)!\left[-\frac{(\gamma-1)^{\mu-2}(\mu+4)!}{\gamma^{\mu+5}(\mu-2)!} + \frac{3(\gamma-1)^{\mu-3}(\mu+3)!}{\gamma^{\mu+4}(\mu-3)!}\right.$$
$$\left. - \frac{3(\gamma-1)^{\mu-4}(\mu+2)!}{\gamma^{\mu+3}(\mu-4)!} + \frac{(\gamma-1)^{\mu-5}(\mu+1)!}{\gamma^{\mu+2}(\mu-5)!}\right].$$

e) *Berechnung der $\mathfrak{K}$-Integrale vom allgemeinen Typus.*

$$\mathfrak{K} = 2\int_0^\infty r^\gamma \cdot e^{-\delta r} F(\alpha;\gamma;2i\varkappa r)\,\mathrm{d}r.$$

Speziell ist

$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_1$ für $\gamma = 4$; $\alpha = \dfrac{i}{\varkappa a_0} + 2$; $\delta = i\varkappa + \dfrac{1{,}6875}{a_0} = i\varkappa + \dfrac{27}{16\,a_0}$;

$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_2$ für $\gamma = 4$; $\alpha = \dfrac{i}{\varkappa a_0} + 2$; $\delta = i\varkappa + \dfrac{1{,}2}{a_0}$;

$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_3$ für $\gamma = 4$; $\alpha = \dfrac{i}{\varkappa a_0} + 2$; $\delta = i\varkappa + \dfrac{2{,}2}{a_0}$.

Da

$$F(\alpha;\gamma;x) = \sum_{\nu=0}^\infty \frac{\alpha_\nu \cdot x^\nu}{\gamma_\nu \cdot \nu!},$$

wobei

$$\alpha_\nu = \alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+\nu-1),$$
$$\gamma_\nu = \gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+\nu-1),$$

so folgt:

$$\mathfrak{K} = 2\sum_0^\infty \frac{\alpha_\nu \cdot (2i\varkappa)^\nu}{\gamma_\nu \cdot \nu!}\int_0^\infty r^{\gamma+\nu} e^{-\delta r}\,\mathrm{d}r$$
$$= \sum_0^\infty \frac{2\,\alpha_\nu (2i\varkappa)^\nu}{\gamma_\nu \cdot \nu!}\,\frac{(\gamma+\nu)!}{\delta^{\gamma+\nu+1}}$$
$$= \frac{2\gamma!}{\delta^{\gamma+1}} \cdot \sum_0^\infty \frac{\alpha_\nu \cdot \beta_\nu}{\gamma_\nu \cdot \nu!}\left(\frac{2i\varkappa}{\delta}\right)^\nu, \quad \text{wo } \beta = \gamma + 1,$$

oder, da die Summe eine gewöhnliche hypergeometrische Reihe ist,

$$\mathfrak{R} = \frac{2\gamma!}{\delta^{\gamma+1}} \cdot F\left(\alpha;\ \beta;\ \gamma;\ \frac{2i\varkappa}{\delta}\right).$$

Nun gilt aber[1])

$$F(\alpha, \beta, \gamma, y) = (1-y)^{-\alpha-\beta+\gamma} \cdot F(\gamma-\alpha;\ \gamma-\beta;\ \gamma;\ y).$$

Also hier:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, y) = \frac{1}{(1-y)^{\alpha+1}} F(\gamma-\alpha;\ -1;\ \gamma;\ y)$$
$$= \frac{1}{(1-y)^{\alpha+1}} \left\{1 - \frac{\gamma-\alpha}{\gamma} \cdot y\right\}.$$

Daher:

$$\mathfrak{R} = \frac{2\gamma!}{\delta^{\gamma+1}} \frac{1 - \frac{\gamma-\alpha}{\gamma} \cdot \frac{2i\varkappa}{\delta}}{\left(1 - \frac{2i\varkappa}{\delta}\right)^{\alpha+1}}.$$

Da hier stets

$$\gamma = 4;\quad \alpha = 2 + \frac{i}{\varkappa a_0};\quad \delta = i\varkappa + \frac{\delta'}{a_0};$$

$[\delta' = \frac{27}{16}$ für $\mathfrak{R}_1$; $\delta' = 1{,}2$ für $\mathfrak{R}_2$; $\delta' = 2{,}2$ für $\mathfrak{R}_3]$,

so erhält man:

$$\mathfrak{R} = \frac{24}{a_0}(2\delta' - 1) \frac{\left(\frac{\delta'}{a_0} + i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left(\frac{\delta'}{a_0} - i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} + 3}}.$$

Also:

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{57}{a_0} \frac{\left(\frac{27}{16\,a_0} + i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left(\frac{27}{16\,a_0} - i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} + 3}};\qquad \mathfrak{R}_2 = \frac{33{,}6}{a_0} \frac{\left(\frac{1{,}2}{a_0} + i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left(\frac{1{,}2}{a_0} - i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} + 3}}.$$

$$\mathfrak{R}_3 = \frac{81{,}6}{a_0} \frac{\left(\frac{2{,}2}{a_0} + i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} - 3}}{\left(\frac{2{,}2}{a_0} - i\varkappa\right)^{\frac{i}{\varkappa a_0} + 3}}.$$

Für mannigfache Hinweise und aufschlußreiche Diskussionen möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Reiche herzlich danken.

[1]) Vgl. z. B. C. F. Gauß, Allgemeine Untersuchungen über die unendliche Reihe; Formel (82).

Über Edelgas-Quecksilberlampen.

Von **W. Gerlach** und **K. Siebertz** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1934.)

Leuchtröhren mit positiver Säule und einer Füllung mit Neon und Quecksilber zeigen bei $\sim 12^0$ einen äußerst plötzlichen Farbumschlag; durch Zusatz von Argon wird die Temperatur des Farbumschlags auf weit unter 0^0 C herabgedrückt. Diese Beobachtungen werden auf Grund spektroskopischer Untersuchungen gedeutet.

Die für Reklamebeleuchtung dienenden Leuchtröhren mit blau leuchtender *positiver Säule* enthalten entweder eine *Neon*füllung oder eine *Argon*füllung von einigen Millimeter oder Zentimeter Druck und *Quecksilber* als *Bodenkörper*. Durch die Entladung wird das Quecksilber soweit erwärmt, daß genügend Quecksilberdampf vorhanden ist, um die ursprüngliche Farbe des Edelgasleuchtens zu unterdrücken, so daß das blaue Quecksilberlicht entsteht. Ein Hg-Dampfdruck von 0,001 mm Hg (erzeugt durch ein *seitliches* Hg-Gefäß) genügt hierzu, entgegen manchen Angaben in der Literatur, noch nicht.

Diese beiden Leuchtrohrtypen haben in mancher Beziehung auffällig verschiedene Eigenschaften. Diese Mitteilung behandelt dieselben in erster Linie bezüglich ihres Einflusses auf die technische Verwendung der Röhren. Über die physikalischen Ursachen, welche die im folgenden beschriebenen sowie einige andere spektrale Anomalien bedingen, werden wir später berichten.

a) Die Röhren brennen in Luft bei Außentemperaturen von etwa 20^0 C. Sie werden mit Wechselstrom bei einer Stromdichte von 25 mA/cm² betrieben. Hierbei nehmen die Röhrenwände nach einiger Zeit eine Temperatur von 30 bis 35^0 C an, das Neonrohr wird etwas wärmer als das Argonrohr. Das Spektrum besteht überwiegend aus dem Hg-Triplett 5461, 4358, 4047, daneben erscheinen ziemlich stark die gelben Hg-Linien und 4078. Neon und Argon fehlen. Im Neon-Hg-Rohr ist im Roten gut, wenn auch schwach gegen das Hg-Triplett, eine Anzahl Hg-Linien zu sehen, während das Neonspektrum nicht sichtbar ist und auch bei langer Expositionszeit nicht erscheint. Die im Roten auftretenden Linien sind vor allem die Hg-Serienlinien $2\,S - 4, 5, 6\,P$, $2\,s - 4, 5\,P$ und die nicht eingeordnete Linie 6123, ferner die höheren Glieder der $2\,s - m\,p_{1,2,3}$ Triplettserie.

Die Farbe des Rohres hat einen angenehm „warmen" blauen Ton, im Gegensatz zu der Argon-Hg-Röhre, die ein grelleres Licht liefert.

Das Spektrum dieser Argon-Hg-Röhren unterscheidet sich zwar bezüglich des Hg-Tripletts fast nicht von der Neon-Hg-Lampe. Dagegen ist die Intensität der roten Hg-Linien ganz wesentlich geringer als im Neon-Hg-Rohr. Fig. 1 zeigt zwei Spektren, die mit zwei gleichartigen Röhren gleichzeitig mit einem großen Glasspektrographen (Dispersion bei 6000 Å 31 Å pro mm; Lichtstärke 1:30) in 17 stündiger Aufnahme gemacht wurden (Belastung 25 mA pro cm^2). Man erkennt an dem von einer fehlerhaften Stelle im Prisma herrührenden, absichtlich nicht abgeblendeten, *schwachen* Begleiter der gelben und grünen Hg-Linien, daß diese in beiden Rohren nahe gleiche Intensität haben (nach besonderen Aufnahmen ist

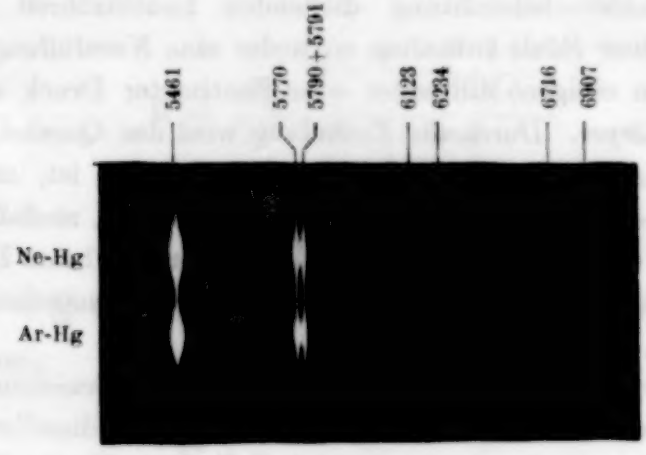


Fig. 1.

auch die Intensität des Tripletts im Argon- ein wenig schwächer als im Neonrohr), während die roten Hg-Linien in der Neon-Hg-Röhre wesentlich stärker sind als in der Argon-Hg-Röhre.

Es ist möglich, daß für den Unterschied im blauen „Ton" der Neon-Hg- und Argon-Hg-Röhren — wie in der Patentliteratur angegeben — die verschiedene Intensität der roten Linien verantwortlich ist. Es ist aber ein Irrtum, daß es, wie üblich angenommen wird, rote Neonlinien seien. Es sind vielmehr die in obiger Tabelle angegebenen Hg-Serien, die in Gegenwart von Neon stärker und vor allem relativ zu den Triplettlinien stärker auftreten als im Argon-Hg-Gemisch.

Noch ein weiterer Unterschied zwischen dem Neon-Hg- und dem Argon-Hg-Rohr ist bemerkenswert; er betrifft die Linien 4916 ($2\,P - 3\,S$) und 4108 ($2\,P - 4\,S$). Beide sind im Neon wesentlich stärker als im Argon. 4916 dürfte mitbestimmend für den wärmeren Farbton der Neon-Hg-Lampen sein.

Brennt man die Röhren in einem *Wasserbad* von 20° C, so bleiben die erwähnten Unterschiede qualitativ bestehen. Im Neonrohr fehlen auch jetzt die Neonlinien, dagegen treten im Argon-Hg-Rohr schwach einige blaue Linien des roten Argonspektrums auf. Röhren, welche ein Gemisch von 75 bis 85% Neon und 25 bis 15% Argon enthalten, zeigen bezüglich der roten Hg-Linien merklich dasselbe Verhalten wie die mit reinem Neon gefüllten Röhren, dagegen zeigen sie im Wasserbad auch die Argonlinien.

Röhren mit einem Querschnitt von 1 und 2 cm^2 unterscheiden sich nicht.

b) Die Röhren befinden sich in einem Bad von tiefer Temperatur. Wird die Temperatur einer Neon-Hg-Röhre nur so weit erniedrigt, daß der Partialdruck des Quecksilbers $^1/_{1000}$ mm oder weniger wird, so kommt auffallend stark die sichtbare rote Neonstrahlung zur Geltung. Das hat zur Folge, daß Reklamelampen mit Neon-Hg-Füllung im Winter von blau nach rot umschlagen, wenn die Entladungsenergie nicht ausreicht, den genügend hohen Quecksilberdruck aufrechtzuerhalten.

Dagegen zeigt das Argon-Hg-Rohr einen Farb„umschlag" auch dann nicht, wenn man es in ein Bad von 0° C bringt. Röhren mit dem oben angegebenen Mischungsverhältnis von Argon-Neon gefüllt, benehmen sich *in dieser Beziehung* genau so wie Röhren mit reinem Argon!

Bemerkenswert ist noch, daß der Umschlag der Neon-Hg-Röhren von blau nach rot zuerst in dem zentralen Teil der positiven Säule erfolgt, so daß ein solches Rohr einen roten Kern mit einem blau leuchtenden Mantel zeigt; daß der Umschlag *sehr plötzlich* in einem Temperaturintervall von 13 bis 11° erfolgt und daß die Umschlagstemperatur mit steigender Stromdichte zu etwas höherer Temperatur sich verschiebt. Dieses verschiedene Verhalten der Argon-Hg- und Neon-Hg-Röhren ist merkwürdig; denn man sollte erwarten, daß das Argon mit seiner niedrigeren Anregungsspannung gerade stärker neben Quecksilber herauskommen sollte als das Neon.

Untersucht man diese Erscheinungen spektral, so stellt man folgendes fest: *Die Intensität der* Hg-*Triplettlinien* ist auch jetzt in erster Näherung unabhängig von der Edelgasfüllung, ob dieselbe aus Helium, Neon, Argon oder Neon + Argon besteht. Sie nimmt mit abnehmender Temperatur in erster Näherung proportional zum Hg-Dampfdruck ab. *Das Umschlagen der Leuchtfarbe kann also nicht an dem Quecksilber liegen.* Die Intensität des gelbroten Neonspektrums überwiegt unterhalb von ungefähr 11,5° C weit die der Hg-Linien; auch die Argonlinien im Argon-Hg-Rohr sind z. B. bei 0° C ziemlich stark, jedoch lange nicht so stark wie die Neonlinien.

Sie treten immer noch stark zurück gegen das Hg-Triplett. Ihre Intensität nimmt bei Abnahme der Temperatur des Rohres etwa in der gleichen Weise zu, wie die der Hg-Linien abnimmt. Der überraschende Effekt ist die enorme

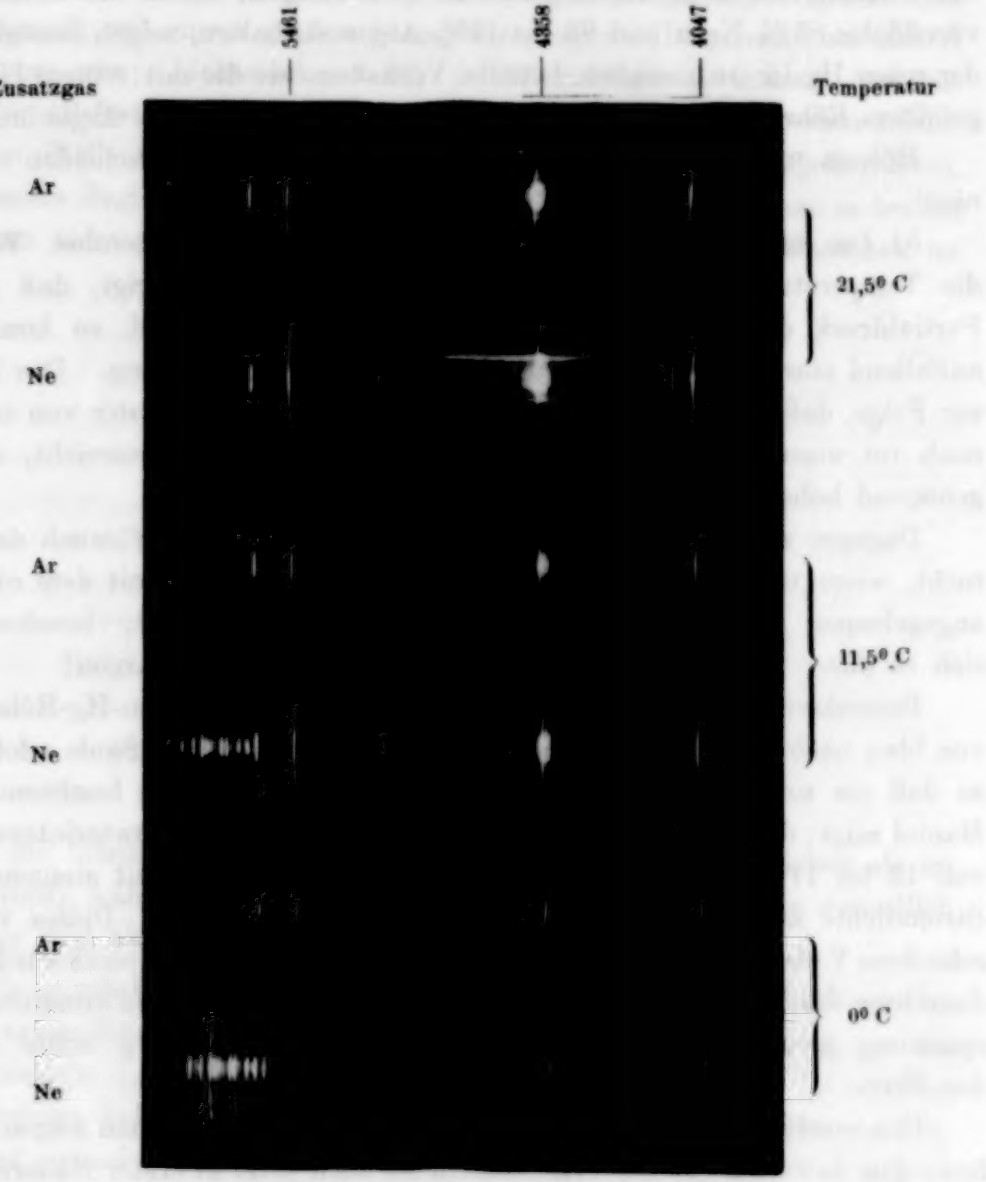


Fig. 2.

Zunahme der Intensität der Neonlinien in der Mischung Neon-Hg. Die Mischung Neon-Argon-Hg benimmt sich hierbei ganz genau so wie reines Argon-Hg, obwohl in ihr etwa viermal mehr Neon als Argon enthalten ist.

Fig. 2 bringt das Spektrum einer Argon-Hg- und einer Neon-Hg-Röhre bei 21, 11,5 und 0° C. Sie zeigt deutlich das eben besprochene Verhalten. Man sieht, daß die Intensität der Hg-Triplettlinien bei jeder Temperatur unabhängig von der Gasfüllung ist und daß die Neonlinien mit Temperaturabnahme enorm stark, die Argonlinien nur wenig zunehmen. Überraschend ist der *enge* Temperaturbereich, in welchem das überwiegende Auftreten der Neonlinien erfolgt; so war im Versuch der Fig. 2 bei $13 \pm 0{,}5°$ das Neonspektrum so schwach vorhanden, daß das Rohr noch gleichmäßig blau leuchtete; bei $11{,}5 \pm 0{,}5°$ überwog bereits die Neonstrahlung, während die Hg-Strahlung fast ungeändert war.

Fig. 3 zeigt, wie stark dieser Effekt sich optisch bemerkbar macht, so daß trotz Gleichheit des Quecksilberlichtes in beiden Röhren doch das

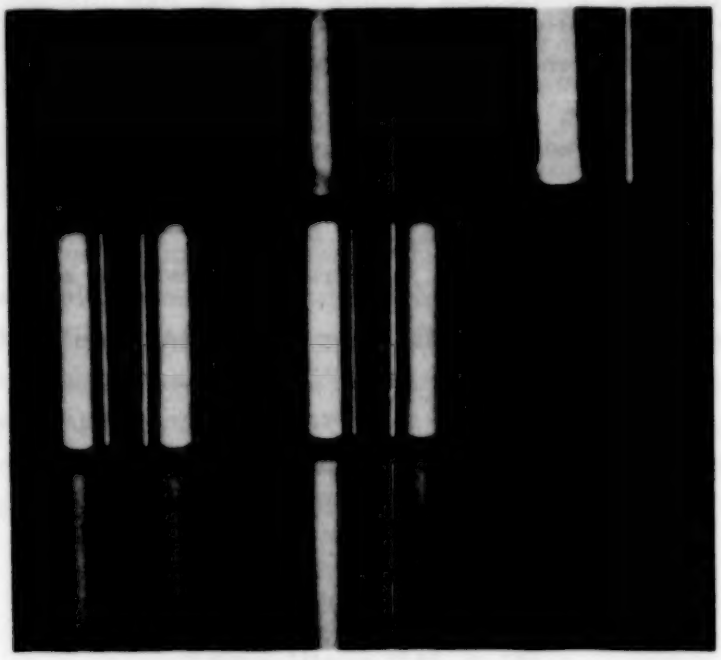


Fig. 3.

Neonrohr bei tieferer Temperatur gelbrot leuchtet. Es wurden zwei in einem Wasserbad nebeneinandergestellte, in Serie geschaltete Leuchtröhren (Argon-Hg, Neon-Hg) durch die drei Hg-Lichtfilter von Wratten photographiert[1]). Befinden sich die Rohre auf 24° C, so besteht kein großer Unterschied zwischen ihnen. Bei 13° — bei welcher Temperatur das Neonrohr gerade noch dieselbe Farbe hat wie das Argonrohr — überwiegt der

[1]) Aufnahmen mit Perutz Perchromo B-Platten.

gelbe Bestandteil des Leuchtens schon etwas. Bei 0° C — das Neonrohr leuchtet jetzt mit dickem gelbroten Kern und schmalem blauen Mantel — überwiegt das Licht durch das Gelbfilter ganz stark, während durch das Blaufilter, welches wesentlich nur das Quecksilberlicht hindurchläßt (daneben die schwachen Argonlinien und eine Spur der roten Neonlinien), kein Unterschied zwischen Neon- und Argonrohr besteht.

Die Erklärung für das auffällige Verhalten solcher Röhren, daß nämlich Neon-Hg bei Quecksilberdrucken schon rot leuchtet, bei welchen Argon-Hg noch seine alte Farbe hat, besteht also darin, daß das Neon vorwiegend unmittelbar zu sichtbarer Strahlung angeregt wird, während im Argon offenbar die ultraviolette Resonanzstrahlung weit überwiegt. Dieser physikalische Effekt hat eine besonders starke physiologische Auswirkung, indem die Neonlinien dicht gedrängt in einem Spektralbereich liegen, für welchen das Auge noch recht empfindlich ist, während die Argonlinien sich über einen großen und besonders wenig Farbwirkung gebenden blauvioletten Spektralbereich verteilen.

Der in Fig. 3 dargestellte Versuch eignet sich unter Verwendung eines Rot- und Blaugases besonders schön als Vorlesungsexperiment, um die Täuschungen zu zeigen, welchen das Auge bei der Betrachtung von Lampen mit diskontinuierlichem Spektrum unterworfen sein kann.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1934.

Über den aktiven Phosphor und das Energiespektrum seiner β-Strahlen.

Von **J. Ambrosen** in Kopenhagen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1934.)

Durch seine Untersuchungen über die induzierte Radioaktivität bei Neutronenbestrahlung hat Fermi[1]) gefunden, daß die Aktivität bei den chemischen Trennungen immer ausschließlich einem Element folgt, und zwar so, daß in einigen Fällen die Atomnummer um zwei, in anderen Fällen um eins verkleinert worden ist, wahrscheinlich weil nach der Einfangung des Neutrons ein α-Teilchen oder ein Proton ausgesandt wird. Man könnte jedoch vermuten, daß bei Bestrahlung von einem Element gewöhnlich beide Prozesse eintreten und daß die Lebensdauer des einen der gebildeten aktiven Elemente so kurz ist, daß es nach der chemischen Trennung schon abgeklungen ist. Dies würde z. B. erklären, daß Fermi[2]) bei Neutronenbestrahlung von Phosphor ein Siliciumisotop mit dreistündiger Halbwertzeit chemisch nachweist, während Curie, Joliot und Preiswerk[3]) außerdem eine Periode von 3 Minuten finden, welche sie der Bildung eines aktiven Aluminiums unter Aussendung eines α-Strahles zuschreiben.

Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß Fermi[4]) durch Bestrahlung von Si mit Neutronen auch eine Periode von 3 Minuten findet; und endlich haben sowohl Curie und Joliot[5]) als auch Alichanow, Alichanian und Dvhelepow[6]) die betreffende Substanz durch Bestrahlung von Mg mit α-Strahlen gefunden. Die Gleichungen sind also:

$$^{31}_{15}\mathrm{P} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{28}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He}, \qquad (1)$$

$$^{28}_{14}\mathrm{Si} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{28}_{13}\mathrm{Al} + ^{1}_{1}\mathrm{H}, \qquad (2)$$

$$^{25}_{12}\mathrm{Mg} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{28}_{13}\mathrm{Al} + ^{1}_{1}\mathrm{H}. \qquad (3)$$

In allen drei Fällen hat man eine Halbwertzeit von 3 Minuten gefunden; diese ist so kurz, daß eine chemische Trennung der aktiven Substanz sehr schwer durchführbar erscheint. Die Deutung von Curie, Joliot und Preiswerk stützt sich, außer auf die Gleichheit der Halbwertzeiten, welche bei der Ungenauigkeit der Festlegung derselben nicht als sicherer Beweis

---

[1]) E. Fermi, Nature **133**, 898, 1934. — [2]) E. Fermi, ebenda, S. 757. — [3]) I. Curie, F. Joliot u. P. Preiswerk, C. R. **198**, 2089, 1934. — [4]) E. Fermi, La Ricerca Scientifica (5) **1**, Nr. 11—12, 1934. — [5]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. et le Radium (5) **153**, 1934. — [6]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dvhelepow, Nature **133**, 871, 1934.

gelten kann, auf die Maximalenergie der emittierten Elektronen, die in allen drei Fällen als gleich groß angegeben wird. Die Energieverteilung selbst konnte man nicht messen. Dazu hätte man die aktive Substanz von dem Ballast der nichtaktiven trennen müssen, um die Veränderung des β-Strahlspektrums durch Absorption zu vermeiden.

Es liegt ein weiterer Fall vor, in dem durch Bestrahlung zweier verschiedener Substanzen das gleiche aktive Element gebildet wird. Fermi[1]) hat neuerdings chemisch nachgewiesen, daß ein aktives Phosphorisotop sowohl bei Beschließung von Schwefel wie auch von Chlor durch Neutronen gebildet wird. Die Gleichungen sind wahrscheinlich:

$$^{32}_{16}\mathrm{S} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{32}_{15}\mathrm{P} + ^{1}_{1}\mathrm{H}, \tag{5}$$

$$^{35}_{17}\mathrm{Cl} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{32}_{15}\mathrm{P} + ^{4}_{2}\mathrm{He}. \tag{6}$$

Da die Lebensdauer des aktiven Phosphors groß ist, so war es hier Fermi möglich, durch chemische Trennung nachzuweisen, daß die induzierte Aktivität in beiden Fällen mit dem Phosphor geht. Die Lebensdauer wurde nicht genau bestimmt. Fermi bezeichnet sie beide als sehr lang.

Bei dieser Sachlage schien es wünschenswert, diesen Fall näher zu studieren, da er von den bisher bekannten der einzige ist, der die Anwendung aller in Frage kommenden Untersuchungsmethoden zuläßt. Das Thema der vorliegenden Arbeit war nun durch Messung der Lebensdauer, der Absorbierbarkeit der β-Strahlen, sowie insbesondere der Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Elektronen die Identität der aktiven Substanzen nach Gleichung (4) und (5) nachzuweisen. Gleichzeitig schien es interessant, bei einem solchen leichten radioaktiven Element die Maximalgeschwindigkeit der β-Strahlen mit der Halbwertzeit in Verbindung zu bringen, um zu sehen, ob die Sargentsche Beziehung[2]) auch hier gilt.

Die Durchführung der Versuche geschah folgendermaßen:

1 kg Schwefel wurde etwa 10 Tage aktiviert. Als Neutronenquelle diente ein Glasröhrchen mit etwa 200 ccm Emanation, das mit Berylpulver gefüllt war. Die Aktivität des exponierten Schwefels wurde mit einem Geiger-Zähler und Zählwerk gemessen. Dann wurde der aktive Phosphor vom Schwefel getrennt, was freundlicherweise von Herrn Branner im Physikalisch-chemischen Institut der Universität durchgeführt wurde. Ich möchte für diese wertvolle Hilfe Herrn Branner herzlichst danken. Naturgemäß mußte eine kleine Menge inaktiven Phosphors dem Schwefel zugesetzt werden, um die entsprechenden Fällungen möglich zu machen.

---

[1]) E. Fermi, Nature **133**, 898, 1934. — [2]) Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933.

Man erhielt eine Substanzmenge von etwa 600 mg, in der sich der aktive Phosphor zum allergrößten Teil befand. Die Anreicherung war nötig, um praktisch frei von Reabsorption der β-Strahlen ihre Geschwindigkeitsverteilung in einer Wilson-Kammer messen zu können.

Bei der Aktivierung des Chlors wurden 4 kg NaCl der Einwirkung der Neutronenquelle unterworfen. Bei der Untersuchung der Aktivität der exponierten Substanz mit dem Geiger-Zähler ergab sich dabei, daß auch eine kurzlebige aktive Substanz gebildet wurde. Es zeigte sich durch Kontrollexperimente mit metallischem Natrium, daß sie durch Bestrahlung des Natriums entstand. Die Halbwertzeit dieser aktiven Substanz ist etwa 1 Minute (vielleicht etwas kürzer). Im übrigen ergab sich bei den Versuchen ein gleiches Verhalten wie bei der Bestrahlung von Schwefel. Der aktive Phosphor wurde ebenfalls von Branner vom NaCl abgetrennt, und man erhielt eine Substanzmenge von etwa 620 mg.

Mit den beiden Proben des aktiven Phosphors wurden dann drei Typen von Versuchen durchgeführt: 1. wurde die Abklingung mit dem Geiger-Zähler verfolgt, 2. wurde in der Wilson-Kammer die Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Elektronen gemessen und 3. wurde die Absorption der β-Strahlung durch Aluminiumfolien mit dem Geiger-Zähler messend verfolgt.

Die Halbwertzeit ergab sich bei der Phosphorprobe aus Schwefel zu $(17{,}5 \pm 1{,}1)$ Tage, nach Messungen, die über 35 Tage ausgedehnt wurden. Bei der Phosphorprobe aus Chlor wurde die Messung nicht so lange ausgedehnt. Das Resultat war innerhalb der hier etwas größeren Fehlergrenze dasselbe. Eine größere Sicherheit der Identität der beiden Phosphorproben durch Halbwertzeitmessungen zu erzielen, wäre recht langwierig gewesen, das war jedoch unnötig, da die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen dasselbe mit größerer Sicherheit leistet.

Um die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Wilson-Kammer messen zu können, wurden von gleichen Mengen beider Proben Folien hergestellt, die 55 mg Substanz pro Quadratzentimeter enthielten. Eine 8 μ dicke Al-Folie wurde dazu mit dünner Schellacklösung überstrichen und auf einen Teil der Oberfläche das aktive Pulver ausgebreitet. Der Rest der Al-Folie wurde zur Bedeckung des aktiven Teiles benutzt, indem die Folie etwa in der Art eines Briefumschlages gefaltet wurde. Die so präparierte Folie wurde in eine Wilson-Kammer nach einer Konstruktion von Dr. Jacobsen gebracht. Die Kammer befand sich in einem Magnetfeld von 1330 Gauß, das in üblicher Weise durch stromdurchflossene

Spulen erzeugt wurde. Auf jeder Aufnahme waren im Mittel zwei scharfe β-Strahlbahnen sichtbar, deren Krümmung sehr gut ausmeßbar war. Die Photographien und die Ausmessungen wurden stereoskopisch vorgenommen mit einer Anordnung, die Dr. Jacobsen angegeben hat. Ich bin Herrn Dr. Jacobsen für diese Hilfe herzlichen Dank schuldig. Die Resultate beider Meßreihen sind im nebenstehenden Kurvendiagramm (Fig. 1) zusammengefaßt. Die ausgezogene Kurve gibt die Resultate für den Phosphor aus Schwefel, wobei 100 Krümmungsmessungen benutzt wurden. Die gestrichelte Kurve gibt die Resultate des Chlor-Phosphors. Hier wurden 91 Bahnspuren vermessen.

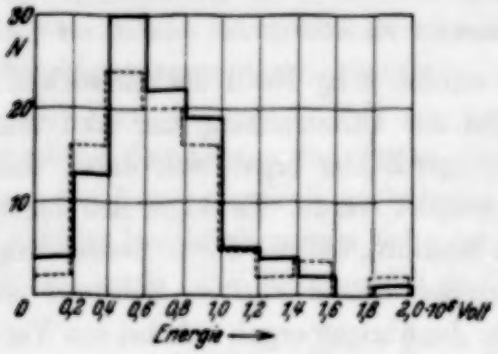


Fig. 1.

Die Tabelle 1 gibt in Zahlen die Häufigkeit, mit der Elektronen bestimmter Energie auftreten. Jede Gruppe unterscheidet sich von der Nachbargruppe um das Intervall von $2 \cdot 10^5$ e-Volt. Die beiden Geschwindigkeitsverteilungen gleichen sich so vollkommen, daß damit die Identität der beiden aktiven Phosphore sichergestellt ist.

Tabelle 1.

Energie in e-Volt · 10^{-5}	0—2	2—4	4—6	6—8	8—10	10—12	12—14	14—16	16—18	18—20	> 20
Phosphor aus Schwefel	4	13	30	22	19	5	4	2	0	1	0
Phosphor aus Chlor . .	2	16	24	20	16	5	2	4	0	2	0

In beiden Meßreihen wurden auch einige positive Elektronenbahnen beobachtet, als sichergestellt möchte ich auf etwa 200 negative Spuren 4 positive angeben, es waren jedoch weitere 6 Bahnen zu sehen, die sehr vermutlich positiven Elektronen angehören. Eine Deutung dieser positiven Bahnspuren kann vorerst nicht gegeben werden. Die Entstehung von Elektronenpaaren beim Durchgang der β-Strahlen durch Materie scheint nicht für das Auftreten der positiven Elektronen verantwortlich zu sein, da die Energie der positiven Elektronen zwischen 5 und $9 \cdot 10^5$ e-Volt lag, so daß zu ihrer Erzeugung eine größere Zahl von β-Strahlen bis zu $2 \cdot 10^6$ e-Volt hätte vorhanden sein müssen. Zwar entspricht die Maximal-

energie der β-Strahlen diesem Wert, aber die Zahl der Elektronen dieser Energiegruppe ist sehr klein.

Die gemessenen Energieverteilungen der β-Strahlung können durch Absorption in der eigenen Substanz und in der Folie nur sehr wenig gestört

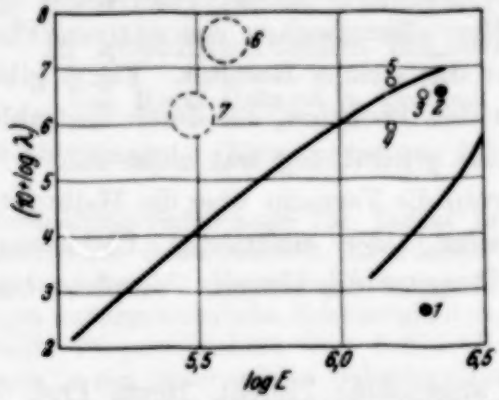


Fig. 2 Die Sargentschen Kurven und die neuen „künstlichen" Elemente.
Punkt Nr. 1: das hier behandelte ^{32}P.
Nr. 2: $^{26}_{13}Al$ (nach F. Joliot, C. R. 198, 2090, 1934).
Nr. 3: $^{30}_{15}P$ (nach L. Meitner, Naturw. 22, 388, 1934.
Nr. 4: $^{13}_{7}N$ (nach F. Joliot, Journ. de phys. 5, 153, 1934).
Nr. 5: $^{27}_{14}Si$ (nach F. Joliot, Journ. de phys. 5, 153, 1934).
Nr. 6: $^{22}_{11}Na$ (nach L. Meitner, Naturw. 22, 420, 1934, Halbwertzeit unsicher).
Nr. 7: $^{9}_{5}B$ (nach L. Meitner, Naturw. 22, 420, 1934. Halbwertzeit unbestimmt.)
Nr. 1 und 2 emittieren negative Elektronen.
Nr. 3 bis 7 emittieren positive Elektronen.

sein. Man kann abschätzen, daß ein mittlerer Energieverlust von höchstens $5 \cdot 10^4$ e-Volt eingetreten sein kann. Somit ist es berechtigt, die beobachtete Maximalenergie von $2 \cdot 10^6$ e-Volt in das Diagramm von Sargent einzutragen. Wie aus dem Diagramm Fig. 2 hervorgeht, liegt der Punkt durchaus nicht auf der Kurve. Ferner sind eingetragen die maximalen Energiewerte und Lebensdauern einer Zahl von Körpern mit induzierter Radioaktivität, die positive Elektronen emittieren nach Angaben der Literatur, und ein weiterer Fall für negative Elektronen. Sie alle liegen weder auf den Sargentschen Kurven, noch lassen sie sich durch einen einfachen Kurvenzug verbinden. Die Fermische Theorie läßt eine geringe Abhängigkeit von der Atomnummer erwarten, sie genügt aber, wie Dr. Teller

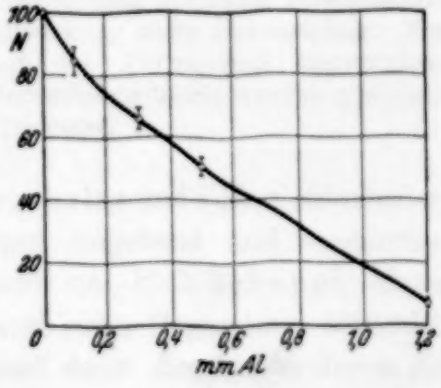


Fig. 3.

freundlicherweise für mich ausrechnete, nicht, um die gefundenen Abweichungen zu erklären. Man muß also sagen, daß bisher noch keine Theorie existiert, die alle verschiedenen Fälle des β-Zerfalls wiedergibt.

Schließlich wurden Versuche über die Absorption der β-Strahlen des Phosphors durch Aluminium mit dem Geiger-Zähler durchgeführt. Sie ergaben für beide Herstellungsweisen des aktiven Phosphors innerhalb kleiner Versuchsfehler das gleiche Resultat. Fig. 3 gibt den Verlauf der Absorptionskurve für den Phosphor, der durch Bestrahlung des Schwefels gewonnen wurde. Eine γ-Strahlung trat nicht auf.

Somit haben sowohl die Versuche über die Halbwertzeit wie über die Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Elektronen und ihre Absorptionskurven die Identität des aktiven Phosphors beider Herstellungsweisen ergeben.

Es ist mir eine angenehme Phlicht, Herrn Prof. N. Bohr für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. J. Franck für wertvolle Diskussionen herzlich zu danken.

Kopenhagen, Institut für Theoretische Physik.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die elektrolytische Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen.

Von **Horst Grünert** in Dresden.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1934.)

Es werden die Formierungsverhältnisse für Tantal und Aluminium in vier verschiedenen wasserfreien Salzschmelzen untersucht. Gegenüber den bei wässerigen Lösungen geltenden Versuchsbedingungen treten hier für vergleichende Messungen außergewöhnliche Schwierigkeiten auf. Die in wässerigen Lösungen festgestellte Proportionalität von Schichtdicke und Formierungsspannung bleibt auch in den untersuchten Salzschmelzen erhalten. Die Sperrschichten wachsen in den verschiedenen Salzschmelzen zunächst verschieden schnell. Die Unterschiede gleichen sich jedoch mit steigender Temperatur und längerer Versuchsdauer immer mehr aus. Nach 20stündiger Formierung beträgt die Dicke der Sperrschicht etwa 90% des asymptotisch erreichbaren Endwertes; dann ist der Ausgleich praktisch vollkommen und es gilt die bei wässerigen Lösungen festgestellte Unabhängigkeit der Schichtdicke vom Elektrolyten auch für geschmolzene Salze. Wird bis zur gleichen Spannung bei verschiedenen Temperaturen formiert, so ergeben sich verschiedene Schichtdicken. Der graphisch ermittelte Zusammenhang von absoluter Temperatur und Schichtdicke für 20stündige Formierung führt zu einem Exponentialgesetz $\delta = A \cdot T^2 \cdot e^{-B/T}$. Verlustwinkel und Reststrom sind selbst nach 20 stündiger Versuchsdauer noch wesentlich größer als nach 1stündiger Formierung in wässerigen Lösungen. Von etwa 360° C ab steigt der Reststrom auf außerordentlich hohe Werte an, bis bei etwa 460° C die Verhältnisse labil werden und Störungen bei der Formierung auftreten. Die Formierung wird unvollkommen und ist oberhalb 500° C nur bei Anwendung höchster Stromdichten zu erreichen; bei etwa 600° C ist keine Ventilwirkung mehr festzustellen. Formierungsgeschwindigkeit und Wirkungsgrad der Formierung konvergieren mit steigender Temperatur gegen Null. Die Versuchsergebnisse werden qualitativ und quantitativ gedeutet.

Seit rund 30 Jahren ist von Güntherschulze und seinen Mitarbeitern die Ventilwirkung in wässerigen Lösungen eingehend und erschöpfend untersucht worden. In jüngster Zeit sind von P. O. Schupp[1]) Untersuchungen veröffentlicht worden, die den gleichen Gegenstand behandeln in wasserfreien organischen Solventien, und deren Ergebnisse durch dieselben Gesetze bedingt sind, wie sie für wässerige Lösungen gelten. Es entsteht nun die Frage, ob sich diese Gültigkeit auch auf den Bereich der

[1]) P. O. Schupp, ZS. f. Elektrochem. **38**, 774, 1932; **39**, 731, 1933; ZS. f. Phys. **84**, 412, 1933.

reinen und wasserfreien schmelzflüssigen Elektrolyte erstreckt und ob sich neue Einsichten und Erkenntnisse für den Aufbau und die Struktur der Sperrschichten gewinnen lassen. Dies festzustellen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

1. Versuchsanordnung, Meßmethoden, Fehlerquellen.

Die Salze wurden in einem zylindrischen Aluminiumgefäß von 3 mm Wandstärke geschmolzen. Das Gefäß, das gleichzeitig Kathode war, tauchte mit Spiel, durch Stützringe zentriert, in die Heizröhre eines elektrischen Ofens (Fig. 1).

Ein mit Chromnickelband bewickeltes Schamotterohr diente als Heizkörper. Durch den aus der Skizze ersichtlichen Aufbau des Ofens wurde für gleichmäßige Wärmeübertragung und gute Isolierung Sorge

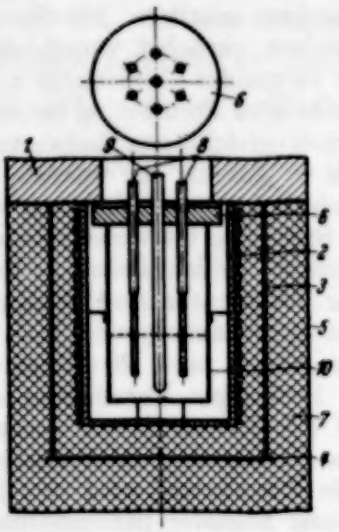


Fig. 1.
1. Gipsring. 2. Schamotterohr. 3. Eisenrohr. 4. Eisenblech. 5. Blechtopf. 6. Talkumplatte. 7. Kieselgur. 8. Anoden. 9. Thermoelement. 10. Aluminiumtopfkathode.

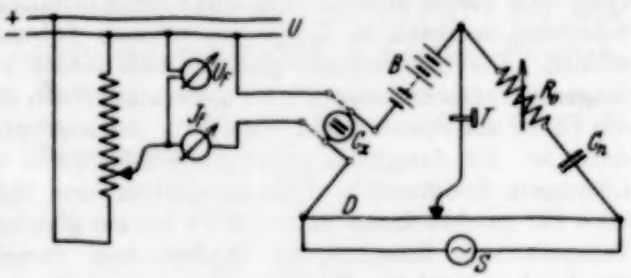


Fig. 2.

getragen. Um die starke Wärmeableitung nach oben zu kompensieren, wurde das obere Drittel des Heizkörpers wesentlich dichter bewickelt, eine Maßnahme, die sich sehr gut bewährt hat.

Als Abschlußdeckel für das Aluminiumgefäß wurde nach vielen Versuchen eine fehler- und aderfreie Talkumplatte gewählt. In die sechs zur Anodendurchführung dienenden Bohrungen wurden Glasröhrchen eingepaßt zur Führung der Elektroden und Erhöhung des Isolationswiderstandes. Dieser betrug bei 300° C etwa 10^8 Ohm, sank aber von 400° C ab beträchtlich bis auf Werte von 10^4 Ohm bei 500° C, so daß unter diesen Verhältnissen Messungen bei höheren Temperaturen unmöglich waren. Sowie daher der Isolationswiderstand unzulässig kleine Werte annahm, wurden die Glasröhrchen aus der Talkumplatte herausgezogen und die Elektroden unter sorgfältiger Justierung nach einer Schablone frei durch

die Bohrungen geführt. Die höhere Wärmeableitung mußte hierbei in Kauf genommen werden. Die Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement nach der Kompensationsmethode gemessen. Da das Thermoelement Alterungserscheinungen zeigte, wurde es in regelmäßigen Zeitabständen mit einem geeichten Stickstoffthermometer verglichen. Formiert wurde in der Spannungsteilerschaltung der Fig. 2. Zur Kapazitätsmessung in der Wheatstoneschen Wechselstrombrücke wurde auf Batteriebetrieb umgeschaltet. Der Formierungsspannung gleich war dann die Batteriespannung, der die kleine Spannung des Röhrensummers überlagert wurde.

Es ist D eine Schleifdrahtmeßbrücke, R_v ein winkelfreier Widerstand zur Kompensation der dielektrischen Verluste in der zu messenden Kapazität, C_n ein Glimmernormalkondensator als Vergleichskapazität. Der Röhrensummer S liefert eine Wechselspannung von etwa 1,5 Volt bei einer Kreisfrequenz $\omega = 5000$. Der Kopfhörer T dient als Nullinstrument. Zur Kapazitätsmessung wird an der Batterie B eine der Formierungsspannung U_f gleiche Spannung abgegriffen und an die zu messende Kapazität C_x der Ventilanode gelegt.

Gleich die ersten Versuche zeigten, daß mit den üblichen Untersuchungsmethoden nicht viel anzufangen war. An einem einzelnen Stab ausgeführte Messungen lieferten so große Streuwerte, daß praktisch kein Vergleich möglich war. Wenn sich auch die Temperatur für eine Versuchsdauer von 2 bis 3 Stunden gut konstant halten ließ, so traten bei Dauerversuchen doch Differenzen auf, die durch Spannungsschwankungen des Netzes verursacht wurden. Weiter machte es sich störend bemerkbar, daß nicht wie in wässerigen Lösungen die gewünschte Oberfläche der Ventilanode durch Gummischlauch abgegrenzt werden konnte. Durch Adhäsionskräfte, die je nach der Viskosität der Salzschmelze verschieden waren, wurde die Anode oberhalb der Badoberfläche benetzt und unter anderen Bedingungen formiert. Außer dieser Tatsache ergab ganz besonders noch eine andere anscheinend metallurgische Erscheinung einen erheblichen Unsicherheitsfaktor für eine genaue Definition der Oberfläche von Tantalanoden. Die Oxydschichten, deren Dicke in wässerigen Lösungen durch die sehr reinen und lichtstarken Interferenzfarben sich optisch bestimmen läßt, nehmen bei höheren Temperaturen oder auch längerer Versuchsdauer ein grau opalisierendes bis grauweißes Aussehen an. Beim Abschleifen dieser Schichten zeigten sich Stellen von so außerordentlicher Härte, daß sie durch Schmirgel kaum angegriffen wurden und nur durch sehr mühsame und intensive Bearbeitung mit Karborundum entfernt werden konnten. Bei

längerer Versuchsdauer und höherer Temperatur breitete sich die Härtung gleichmäßig über die ganze Oberfläche aus. Es war möglich, einen so präparierten Stab blank zu polieren und auf ihm reine Interferenzfarben zu erzeugen. Dann traten aber völlig andere Verhältnisse bei der Formierung auf: Die Formierungsgeschwindigkeit ist wesentlich höher als bei Formierung normaler Tantalelektroden, die Werte für Reststrom und Verlustwinkel liegen dagegen bedeutend tiefer. Da es oft schwer war, unregelmäßige Härtungserscheinungen gleich zu erkennen und zu beseitigen, so traten bei nicht genügend sorgfältiger Oberflächenbehandlung starke Fälschungen der Meßergebnisse auf.

Gegen alle diese schwer erfaßbaren Unsicherheitsfaktoren konnte es nur eine Abhilfe geben: gleichzeitige Formierung möglichst vieler Stäbe unter gleichen Versuchsbedingungen. Es wurde deshalb eine Schaltung entwickelt, die es durch Verwendung von Kellog-Schaltern ermöglichte, gleichzeitig an sechs Anoden Versuche anzustellen, jede unabhängig von der anderen zu formieren und momentan auf Kapazitätsmessung umzuschalten.

Bei Aufzeichnung der Kurven sofort nach Versuchsdurchführung konnten dann Fälschungen der Meßergebnisse leicht erkannt und unschädlich gemacht werden. Der absolute Fehler, der bei diesem Verfahren noch möglich war, wurde auf $\pm 8\%$ geschätzt, der relative Fehler, der Fehler also, der in den Vergleich der Meßergebnisse untereinander eingeht, dürfte etwa die Hälfte betragen. In diesen Angaben sind die methodischen Fehler bei Feststellung der Schichtdicken aus Kapazitätsmessungen enthalten.

II. Versuche.

Die Versuche wurden durchgeführt an Stabelektroden aus Tantal und Aluminium in den Schmelzen von Natriumnitrat ($NaNO_3$), Kaliumnitrat (KNO_3), dem eutektischen Gemisch der beiden Salze und Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$). Die Elektroden besaßen kreisförmigen Querschnitt und einen Durchmesser von 3 und 4 mm. Die Tantalstäbe wurden vor jedem Versuch hochglanzpoliert. Das Aluminium war das handelsübliche und von Verunreinigungen (Si und Fe) nicht frei; schon aus diesem Grunde traten bei den Untersuchungen oft schwere Störungen ein. Von großer Wichtigkeit war auch hier die Beschaffenheit der Oberfläche. In Natronlauge abgebeizte Stäbe gaben wesentlich schlechtere Resultate als solche mit hochglanzpolierter Oberfläche. Es wurden deshalb, um möglichst gleichmäßige Versuchsbedingungen zu schaffen, mehrere hundert Aluminiumstäbe in genau derselben Weise vorbehandelt und hochglanzpoliert.

Hierdurch war es möglich, bei Bestimmung der Schichtdicken brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Bei Untersuchungen über Formierungsgeschwindigkeit, Reststrom und Verlustwinkel ließen sich Zufälligkeiten nicht ausschalten, so daß die Versuche an Aluminiumanoden hier mehr oder weniger ergänzenden Charakter tragen.

Die Salze wurden pro analysi von Kahlbaum bezogen; ihre Schmelzpunkte lagen für

$NaNO_3$	bei 310° C,
KNO_3	bei 337° C,
$KNO_3 + NaNO_3$	bei 219° C,
$K_2Cr_2O_7$	bei 396° C.

Ein Zusatz von Lithiumnitrat zu der eutektischen Mischung von Kalium- und Natriumnitrat erniedrigte den Schmelzpunkt auf etwa 180° C.

In seinen Untersuchungen über die Kapazitäten[1]) und die Maximalspannungen[2]) der elektrolytischen Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen hatte Güntherschulze auf den störenden Einfluß von Wasserzusatz zu den Salzschmelzen hingewiesen. Die Salze wurden deshalb zunächst mehrere Tage in Verbindung mit Phosphorpentoxyd auf 400° C oder noch höheren Temperaturen geschmolzen gehalten; zur sicheren Entfernung der letzten Reste von Kristallwasser wurde aus feinen Düsen ein trockener Luftstrom durch die Schmelze geleitet. Spätere Untersuchungen jedoch ergaben für Tantal wenigstens kaum einen nennenswerten Einfluß von Wasserzusätzen, so daß es vollauf genügte, die Salzschmelze einige Stunden vor den Versuchen auf möglichst hohen Temperaturen zu halten.

Von Güntherschulze sind mehrfach zusammenhängende Übersichten über die Erscheinungen bei der Formierung von Ventilmetallen gegeben worden, auf die hier verwiesen sei[3]). Sämtliche Untersuchungen wurden bei Vergleichen auf eine Formierungsspannung von 30 Volt bezogen und erstreckten sich nur auf den Bereich des „Gradienten a", also bis zu dem Knick in der Formierungskurve, bei dem die Funkenspannung einsetzt. Diese lag für die Nitrate bei etwa 60 Volt, für Kaliumbichromat bei etwa 55 Volt. Die entsprechenden Maximalspannungen waren für

$NaNO_3$:	95 Volt,
KNO_3:	89 „
$KNO_3 + NaNO_3$:	93 „
$K_2Cr_2O_7$:	59 „

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **18**, 22, 1912. — [2]) A. Güntherschulze, ebenda **17**, 509, 1911. — [3]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **34**, 657, 1911; **65**, 223, 1921; A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Bei Versuchen in Kaliumbichromat wurden nach einiger Zeit völlig unzusammenhängende Werte erhalten. Dies erschien rätselhaft, bis sich durch genaue Untersuchung herausstellte, daß die innere Wandung des als Kathode dienenden Aluminiumschmelzgefäßes mit einer fest haftenden, sehr schlecht leitenden grünen Kruste aus Chromoxyd überzogen war[1]). Abhilfe schaffte eine gesondert eingeführte Platinkathode, die nach jedem Versuch gründlich gereinigt wurde.

A. Messung von Schichtdicken. Nach den grundlegenden Untersuchungen von Güntherschulze läßt sich in wässerigen Lösungen aus den Interferenzfarben der dünnen Schichten deren Dicke bestimmen[2]). Diese optische Kontrolle ist bei geschmolzenen Salzen leider nur in beschränktem Umfang möglich. Reine Interferenzfarben treten hier nur auf bei kürzerer Versuchsdauer (1 bis 2 Stunden) und Temperaturen, die etwa 30 bis 40° C über den Schmelztemperaturen der reinen Salze liegen. Bei höheren Temperaturen oder auch längerer Formierungsdauer gehen die Farben in ein opalisierendes Grau bis Grauweiß über.

In wässerigen Lösungen genügt es, etwa 1 Stunde zu formieren; dann ist der Strom unter 10^{-5} Amp./cm² abgefallen[3]) und eine exakte Kapazitätsmessung möglich. δ/ε, die „relative" Schichtdicke, ist dann etwa 15% kleiner als der asymptotisch erreichte Endwert. Da die Formierungsgeschwindigkeit in wasserfreien Salzschmelzen a priori viel geringer ist als in wässerigen Lösungen, muß die Versuchsdauer mindestens 2 Stunden betragen, will man hinreichend genaue Ergebnisse erhalten. Tabelle 1 gibt die Verhältnisse nach zweistündiger Formierung wieder.

Tabelle 1.

U_f Volt	J_r Amp./cm²	φ Grad	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	$\delta_{el.}$ mµ	$\delta\sqrt{\varepsilon}$ mµ	$\delta_{opt.}$ mµ	Farbe
10	$65 \cdot 10^{-6}$	9,5	0,2330	3,80	44,4	130	38,1	weißgrün
20	86	13,2	0,1575	5,62	65,2	250	73,5	orange
30	72	10,3	0,1055	8,39	97,5	360	105	blaugrün
40	83	8,5	0,0668	13,25	154	500	147	rotorange
50	93	14,0	0,0585	15,10	175	650	191	blaugrün
60	54	14,5	0,0446	19,85	230	830	244	grauviolett

Die Werte gelten für Tantal in Kaliumnitrat bei der Versuchstemperatur $\vartheta = 342°$ C. Es bezeichnet U_f die Formierungsspannung, J_r den Reststrom, φ den Verlustwinkel, C_x die gemessene Kapazität und $\delta_{opt.}$ die aus den Interferenzfarben ($\delta\sqrt{\varepsilon}$) optisch bestimmte Schichtdicke.

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Teil I. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931. — [3]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Der Reststrom ist im Mittel auf $75 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² abgesunken, liegt also immer noch beträchtlich über den in wässerigen Lösungen erhaltenen Werten (etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm²). Erheblich sind auch die Unterschiede bei den Werten für den Verlustwinkel. Beträgt dieser in wässerigen Lösungen nur etwa 1 bis 2°, so hier im Mittel 11,5°. Ein Vergleich der elektrisch und optisch bestimmten Schichtdicken zeigt eine bei der Unsicherheit der optischen Methode leidliche Übereinstimmung.

Da eine sichere Bestätigung der Proportionalität von Schichtdicke und Formierungsspannung von grundlegender Bedeutung ist, wurde versucht, diese Feststellung unter möglichst konstanten Verhältnissen zu treffen, die, nach den hohen Werten für Reststrom und Verlustwinkel zu schließen, wahrscheinlich nach zweistündiger Versuchsdauer noch nicht eingetreten sind. Einen orientierenden Überblick über das Wachstum der Schicht in Abhängigkeit von der Formierungszeit t_f gibt Fig. 3 für

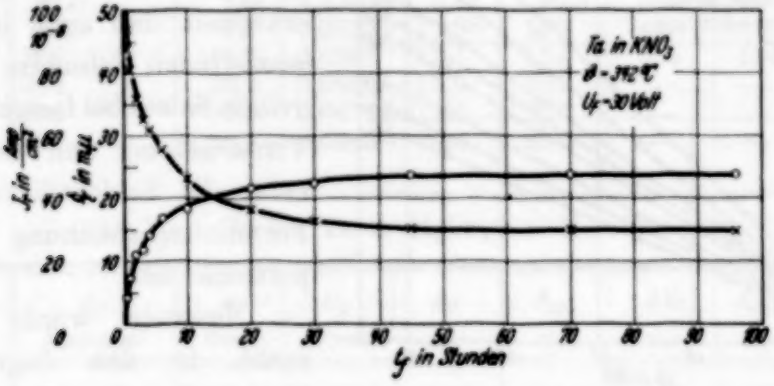


Fig. 3.

Tantal in Kaliumnitrat bei 342° C und 30 Volt Formierungsspannung. Schichtdicke und Reststrom streben deutlich asymptotisch einem konstanten Endwert zu. Nach einstündiger Formierung beträgt die Schichtdicke erst 30%, nach 20 Stunden rund 91% des Endwertes. Ein ähnliches Bild zeigt das Absinken des Reststromes.

Da naturgemäß Unregelmäßigkeiten im Bereich der schnelleren Schichtdickenzunahme häufiger sind als im Bereich des langsamen Wachsens, wurde zunächst, um einen möglichst großen Temperaturbereich bei einem reinen Salz zu umfassen, eine Versuchsreihe für Tantal in Natriumnitrat bei verschiedenen Temperaturen und 20stündiger Formierungsdauer durchgeführt.

Tabelle 2.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Grad	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	δ mµ	R_β Megohm	Farbe
312	$18{,}2 \cdot 10^{-6}$	3,5	0,0536	16,5	192	1,648	opalgrau
323	30,2	6,5	0,0479	18,5	216	0,993	„
340	30,6	4,5	0,0428	20,7	242	0,980	grau
358	25,3	4,0	0,0375	23,6	274	1,185	„
376	31,1	8,5	0,0361	24,5	277	0,965	„
382	39,5	7,5	0,0326	27,2	315	0,759	„
418	78,1	4,5	0,0284	31,2	365	0,385	grauweiß
445	173	13,5	0,0247	35,8	416	0,173	„

Die Ergebnisse zeigen Fig. 4 und Tabelle 2, in der die für 30 Volt Formierungsspannung erhaltenen Werte zusammengefaßt sind. Durch die lange Formierungsdauer ist die Streuung der Versuchswerte beträchtlich zurückgegangen, und es ist gut zu erkennen, daß auch in der wasserfreien Schmelze eines reinen Salzes bei festgelegter Versuchsdauer und -temperatur die Schichtdicke der Formierungsspannung proportional ist.

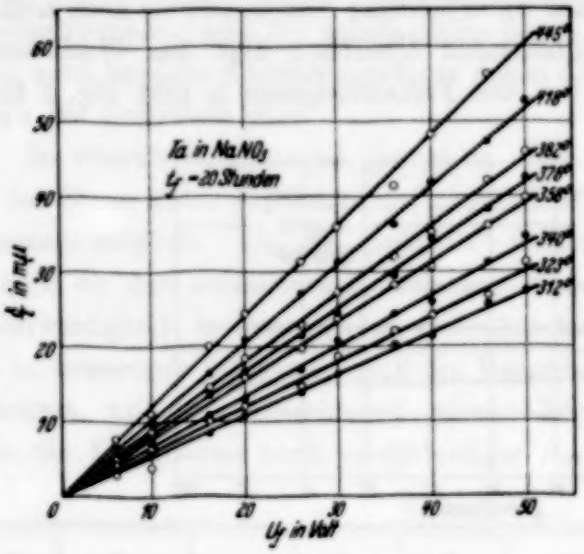


Fig. 4.

Nunmehr wurde versucht, in den folgenden Untersuchungen mit wesentlich kürzerer Versuchsdauer auszukommen. Die Versuche mit Ta in KNO_3, $NaNO_3 + KNO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ wurden daher durchgehend bei zweistündiger Formierungsdauer angestellt. Abgesehen von der bedeutenden Zeitersparnis konnten in bestimmten Grenzen die Schichtdicken durch optische Messungen kontrolliert werden.

Wenn auch nach Tabelle 3 bis 5 Reststrom und Verlustwinkel recht hohe Werte annehmen, so konnten doch noch hinreichend genaue Kapazitätsmessungen ausgeführt werden. Bei besonders flachem Tonminimum in der Brücke wurde aus mehreren Messungen das Mittel genommen. Die geradlinige Abhängigkeit von Schichtdicke und Spannung bleibt auch bei kürzerer Versuchsdauer erhalten, die aus den vorher angegebenen Gründen größere Streuung der Werte hält sich in mäßigen Grenzen.

Tabelle 3. Ta in KNO_3; $U_f = 30$ Volt.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Grad	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	$\delta_{el.}$ mµ	$\delta\sqrt{\varepsilon}$ mµ	$\delta_{opt.}$ mµ	Farbe
342	$72{,}3 \cdot 10^{-6}$	10,6	0,0842	10,51	122	430	126	gelbgrün
374	188	12,5	0,0617	14,35	167	600	176	blaugrün
392	372	12,2	0,0534	16,6	181	—	—	opalgrau
418	606	15,6	0,0452	20,3	235	—	—	„
435	743	21,3	0,0436	21,8	254	—	—	grau
453	935	25,0	0,0366	24,2	281	—	—	„
464	980	28,5	0,0310	28,5	331	—	—	grauweiß

Tabelle 4. Ta in $NaNO_3 + KNO_3$; $U_f = 30$ Volt.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Grad	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	$\delta_{el.}$ mµ	$\delta\sqrt{\varepsilon}$ mµ	$\delta_{opt.}$ mµ	Farbe
198	$23{,}5 \cdot 10^{-6}$	7,6	0,2225	3,98	46,2	140	41	gelbgrün
225	40,0	6,6	0,1355	6,54	75,9	260	76	orangerot
256	55,4	6,8	0,1250	7,08	82,2	310	91	blau
280	97,5	7,0	0,1065	8,31	96,5	360	105	blaugrün
303	80,3	7,3	0,0815	10,88	126	400	117	grün
330	126	9,2	0,0666	13,3	154	455	134	gelb
368	330	10,2	0,0567	15,6	181	—	—	opalgrau
405	656	17,2	0,0452	19,6	227	—	—	„
444	788	25,3	0,0363	24,4	283	—	—	grau

Tabelle 5. Ta in $K_2Cr_2O_7$; $U_f = 30$ Volt.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Grad	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	$\delta_{el.}$ mµ	$\delta\sqrt{\varepsilon}$ mµ	$\delta_{opt.}$ mµ	Farbe
404	$312 \cdot 10^{-6}$	12,2	0,0770	11,5	134	470	138	orange
420	476	14,5	0,0560	15,8	183	650	191	blaugrün
427	555	14,6	0,0514	17,2	199	740	217	gelbgrün
436	626	17,4	0,0476	18,6	216	—	—	opalgrau
452	890	22,5	0,0420	21,5	250	—	—	„
466	849	21,5	0,0351	25,3	294	—	—	grau

Tabelle 6.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Grad	R_δ Megohm	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	δ mµ
323	$18{,}4 \cdot 10^{-6}$	7,5	1,630	0,012 9	68,5	510
345	23,2	12,2	1,290	0,011 9	74,6	555
367	44,5	9,5	0,674	0,010 5	84,3	630
394	30,8	11,6	0,974	0,009 28	95,5	712
425	186	15,5	0,161	0,008 05	110	820
446	214	15,0	0,140	0,007 76	114	850

In Fig. 5 sind die für 30 Volt interpolierten Werte der vorhergehenden Versuchsreihen bei zweistündiger Formierungsdauer für die verschiedenen Versuchstemperaturen eingetragen.

Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Kurven ersieht man, daß die eben beschriebenen möglichen Meßungenauigkeiten ohne Bedenken in Kauf genommen werden können. Jedoch ist für die einzelnen Salze ein auffälliger Gangunterschied im Wachstum der Schichtdicke mit der Temperatur festzustellen, der nicht in Einklang zu stehen scheint mit der bei wässerigen Lösungen gemachten Beobachtung, daß die Schichtdicken vom Elektrolyten unabhängig sind.

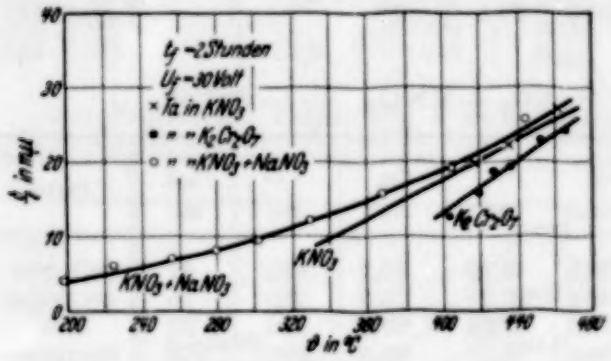


Fig. 5.

Um diese Erscheinung weiter zu klären, insbesondere um festzustellen, ob es sich hier nicht nur um reine Zufälligkeiten handelt, wurden mit Aluminium als Ventilanode in den gleichen Salzschmelzen Versuche durchgeführt. Da als Vergleichsspannung 30 Volt gewählt worden war, wurden zur Erreichung größerer Meßgenauigkeit jeweils vier bis fünf Stäbe mit dieser Spannung formiert; nach Ausscheidung der Fehlmessungen, deren Prozentsatz bei Aluminium besonders hoch war, wurde das Mittel gebildet. Tabelle 6 gibt für 20stündige Versuchsdauer in $NaNO_3$ ein Bild, das dem für Tantal unter den gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen vollkommen entspricht. Die Versuchsergebnisse bei zweistündiger Formierung in KNO_3, K_2CrO_7 und $NaNO_3 + KNO_3$ ergaben den gleichen für diese Salze typischen Gangunterschied wie bei den entsprechenden mit Ta angestellten Versuchen. Ein Zufall erscheint nunmehr ausgeschlossen. Die Diskrepanz der Schichtdicken nimmt von dem Schmelzpunkt des jeweiligen Salzes ausgehend stetig ab und scheint bei Temperaturen über 500° C völlig zu verschwinden. Um diese zunächst unerklärliche Erscheinung zu verstehen, muß man sich vor Augen halten, daß bei Arbeiten in verschiedenen Salzschmelzen streng genommen jeweils verschiedene Versuchsbedingungen vorliegen. Die einzelnen Salze gehen bei ganz verschiedenen Temperaturen aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand über, und es ist vom Schmelzpunkt des Salzes aus betrachtet eine Temperatur von z. B. 400° C für das Eutektikum $NaNO_3 + KNO_3$ relativ hoch, für $K_2Cr_2O_7$ dagegen relativ niedrig.

Es ist auch einleuchtend, daß der Molekularzustand verschiedener Salzschmelzen bei derselben Temperatur verschieden sein muß und somit voneinander abweichende Formierungsverhältnisse bedingen kann.

Hierüber nähere Aufklärung und Deutung zu versuchen, erfordert Sonderuntersuchungen, die über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausführen. Änderungen des Dissoziationsgrades können jedenfalls nicht zur Erklärung herangezogen werden, da es sich hier um sehr gute Leiter handelt, die nach den neueren Anschauungen[1]) schon am Schmelzpunkt praktisch vollkommen dissoziiert sind. Es bleibt als vor allem bestimmende Größe die sich gleichsinnig mit der Temperatur ändernde Ionenbeweglichkeit. Nach alledem erscheint der Schluß naheliegend, daß bei relativ niedrigen Temperaturen — bezogen auf den Schmelzpunkt eines bestimmten Salzes — die Schichtdicke langsamer zunimmt als bei relativ höheren. Bei genügend hohen Temperaturen — absolut genommen — ist der Abstand von den verschiedenen Schmelzpunkten so groß, daß Unterschiede nicht mehr erheblich ins Gewicht fallen, so daß die zunächst verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten einander gleich werden. Diese Annahme wird auch gestützt durch das Verschwinden der Interferenzfarben nach einem Abstand von etwa 30 bis 40° C vom Schmelzpunkt der reinen Salze, dann ist nämlich eine Schichtdicke erreicht ($\delta/\varepsilon \sim 16\,\mathrm{m}\mu$), bei der unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Farben allmählich in Grau übergehen.

Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit in den verschiedenen Salzen werden sich aber besonders stark bemerkbar machen in dem Bereich, in dem die Zunahme der Schichtdicke schnell erfolgt. Daher besteht die Vermutung, daß auch bei genügend langer Versuchsdauer die Unterschiede sich ausgeglichen und die Schichten unabhängig von dem benutzten Elektrolyten bei bestimmter Temperatur und Formierungsspannung gleiche Dicke haben.

Es wurden dahingehende quantitative Versuche unternommen, die in der Tat zeigten, daß die Sperrschichten in den untersuchten Salzen zunächst zwar verschieden schnell wachsen, aber schon nach einer Formierungsdauer von 20 Stunden für eine bestimmte Temperatur praktisch die gleiche Dicke erreicht haben. Es ist daher notwendig, sich bei Schichtdickenvergleichen auf den asymptotisch erreichten Endwert zu beziehen bzw. auf einen Wert, der diesem recht nahe kommt. Dann erst gilt die in

---

[1]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1922, S. 216ff. W. Biltz u. W. Klemm, ZS. f. anorg. Chem. **152**, 267, 1926.

wässerigen Lösungen gefundene Unabhängigkeit der Schichtdicken vom Elektrolyten auch für geschmolzene Salze.

Die bisher ausgeführten Messungen erstreckten sich auf einen Temperaturbereich von ungefähr 200 bis 460° C. Um ein möglichst charakteristisches Bild von der Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken zu bekommen, ist es wünschenswert, einen Zusammenhang mit den sich bei wässerigen Lösungen ergebenden Werten zu suchen. Es wurden deshalb bei verschiedenen Temperaturen Versuche angestellt mit Ta in einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat, mit Al in gesättigter Natriumboratlösung wegen der Löslichkeit in anderen Elektrolyten. Die Werte der Tabelle 7 gelten für 20stündige Formierungsdauer und eine Formierungsspannung von 30 Volt. Es zeigt sich, daß auch in wässerigen Lösungen die Schichtdicke mit der Temperatur zunimmt, so daß die Wasserfreiheit nicht oder nicht allein ausschlaggebend sein kann für die in Salzschmelzen erhaltenen starken Oxydschichten.

Tabelle 7. Ta in KNO_3.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Minuten	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	δ mµ	R_δ Megohm
0	1,95	67,5	0,422	2,1	24,3	15,4
20	2,06	68,0	0,403	2,2	25,3	14,6
64	3,48	71,0	0,233	3,8	44,1	8,6
88	6,25	70,5	0,206	4,3	49,9	4,8
119	9,98	85,0	0,1845	4,8	55,7	3,0

Tabelle 8. Al in $Na_2B_4O_7$.

ϑ °C	J_r Amp./cm²	φ Minuten	C_x µF/cm²	δ/ε mµ	δ mµ	R_δ Megohm
0	2,10	61,0	0,1846	4,8	35,8	14,3
20	2,15	61,0	0,1700	5,2	38,7	13,9
46	2,83	63,0	0,1362	6,5	48,4	10,6
72	5,55	65,5	0,1080	8,2	61,1	5,4
104	10,30	69,5	0,0686	12,9	96,2	2,9

Die in wässerigen Lösungen und in geschmolzenen Salzen ermittelte Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken wurde nach Umrechnung der bei zweistündiger Formierung erhaltenen Werte auf 20stündige Versuchsdauer in den Fig. 6 und 7 zusammenfassend dargestellt. Die sich so ergebenden Punkte können zwanglos durch eine Kurve miteinander verbunden werden. Bei Weiterführung des Kurvenzuges bis zum absoluten Nullpunkt sinkt die Schichtdicke auf unendlich kleine Werte: Die Ventilwirkung ver-

schwindet. Die Gesetzmäßigkeit, nach der die Kurven der Fig. 6 und 7 verlaufen, ist mit guter Annäherung eine Exponentialfunktion vom Typ der Richardsonschen Gleichung für Glühelektronenemission:

$$\delta = A \cdot T^2 \cdot e^{-B/T}.$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicken von Ta und Al unmittelbar miteinander vergleichen zu können, wurden die in den Fig. 6 und 7

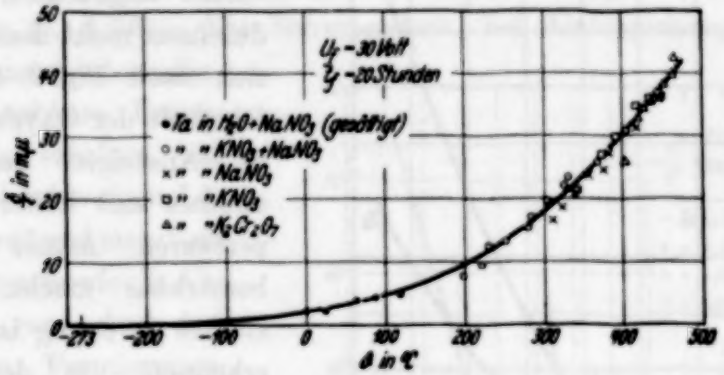


Fig. 6.

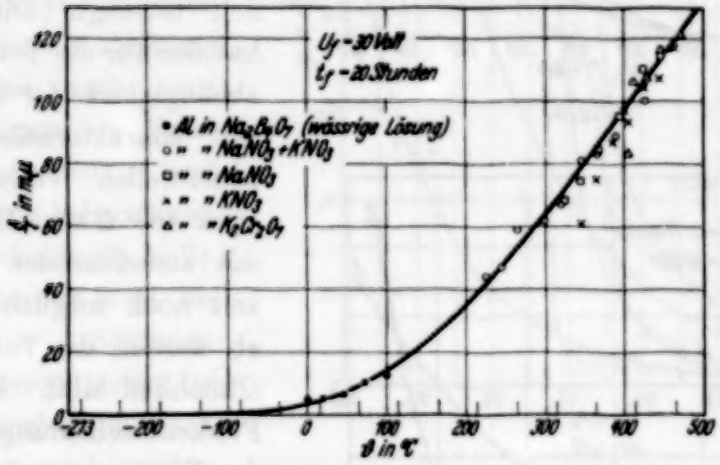


Fig. 7.

gezeichneten Werte für die relative Schichtdicke δ/ε auf die absolute Schichtdicke δ umgerechnet und in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur in Fig. 8 dargestellt. Die Gleichungen der so erhaltenen Kurven wurden bestimmt für

$$\text{Ta:}\quad \delta_{Ta} = 0{,}00157 \cdot T^2 \cdot e^{-470/T},$$

$$\text{Al:}\quad \delta_{Al} = 0{,}00343 \cdot T^2 \cdot e^{-515/T}.$$

Auf die theoretische Bedeutung der festgestellten Beziehungen zwischen Schichtdicke und absoluter Temperatur soll später eingegangen werden.

Die Sperrschichten wachsen mit steigender Temperatur schneller bei Aluminium als bei Tantal.

B. Abhängigkeit des Reststromes J_r von der Temperatur. Bei Betrachtung der Fig. 8 scheint es, als ob die Schichtdicken mit immer höheren Temperaturen ins Ungemessene wachsen würden. Wie schon vorher angedeutet, ist das durchaus nicht der Fall, da sich nach Fig. 9 die Leitfähigkeit der Oxydschichten im Ansteigen des Reststromes mit höheren Temperaturen immer stärker bemerkbar macht. Trotz starker Streuung ist gut zu erkennen, wie der Strom oberhalb 400° C außerordentlich ansteigt. Die Kurve hat den für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit charakteristischen exponentiellen Verlauf. Bis etwa 460° C sind Messungen mit ausreichender Genauigkeit noch möglich; von da ab werden die Verhältnisse allmählich labil. Es treten Funkenerscheinungen auf, der Formierungsstrom sinkt nur wenig ab, die Formierung wird unvollkommen. Bei etwa 600° C war trotz Anwendung höchster Stromdichten keine Formierung mehr zu erreichen; die Tantalanode schien passiv geworden zu sein und blieb blank. Bei tieferen Temperaturen jedoch formierte der Stab sich sofort wieder.

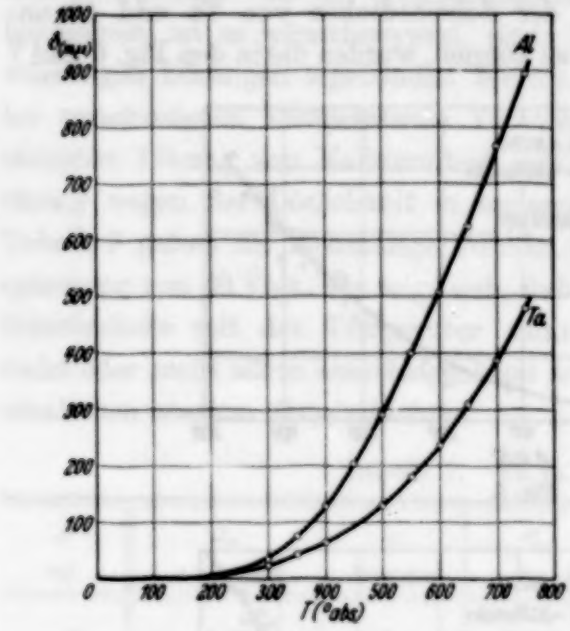


Fig. 8.

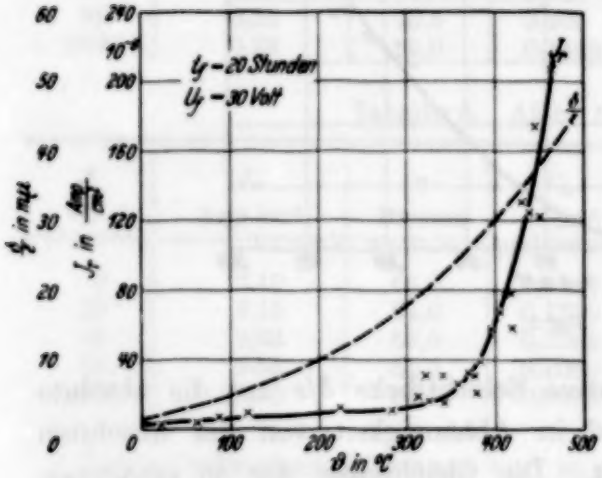


Fig. 9.

Bei Aluminium waren ähnliche Erscheinungen zu beobachten; vollkommene Passivität schien erst über 630° C einzutreten. Wegen der

Schmelzgefahr des Versuchsgefäßes ließ sich diese Temperatur nicht erreichen.

C. Abhängigkeit der Formierungsgeschwindigkeit v_f von der Temperatur. Die Formierungsgeschwindigkeit ist nach Güntherschulze die Spannungszunahme in der Zeiteinheit bei konstanter Stromdichte; sie interessiert in den vorliegenden Untersuchungen nur im Bereich des Gradienten „a", also in dem Gebiet der Proportionalität von Schichtdicke und Formierungsspannung (s. S. 53). Die Schwierigkeit, bei Untersuchungen über die Formierungsgeschwindigkeit brauchbare Ergebnisse zu erhalten, ist schon bei wässerigen Lösungen groß und mehrfach beschrieben worden[1]). Abgesehen von den drei Variablen, Formierungsstromdichte, Temperatur und Elektrolyt, von denen der Gradient a abhängig ist, spielen auch reine Zufälligkeiten wie Materialbeschaffenheit und Oberflächenbehandlung eine entscheidende Rolle. Durch die auf S. 51 beschriebenen Störungsmöglichkeiten treten bei den Versuchen in Salzschmelzen noch zusätzliche Fehlerquellen auf, die jede vergleichende Messung illusorisch machen können. So wurden an Tantalstäben mit „gehärteter" Oberfläche die zwei- bis dreifachen Formierungsgeschwindigkeiten gemessen gegenüber den bei normalen Anoden festgestellten. Die Härtung einer Tantalanode war äußerlich schwer zu erkennen, da nach oberflächlicher Entfernung der Oxydschicht der Stab metallischen Hochglanz annahm. Die verschiedenen gemessenen Formierungsgeschwindigkeiten beweisen aber, welchen Trugschlüssen man bei nicht genügend sorgfältiger Vorbehandlung der Tantalanoden ausgesetzt

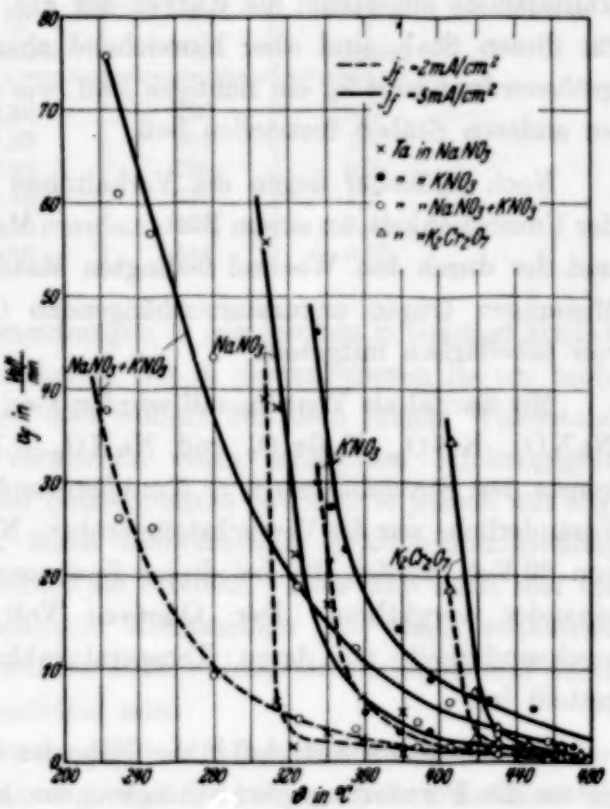


Fig. 10.

[1]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **34**, 657, 1911; **65**, 223, 1921.

ist. Die außerordentlich rasche Spannungszunahme kurz nach Beginn der Formierung konnte oft geradezu als Kriterium dienen dafür, daß die Oberfläche der Stäbe durch Härtungserscheinungen verändert worden war.

Exakte allgemeingültige Messungen erscheinen unter diesen Voraussetzungen aussichtslos, da hier derartige Zufälligkeiten von weit größerem Einfluß sind als bei Bestimmung der Schichtdicken aus Kapazitätsmessungen, wo sich Ungleichmäßigkeiten durch die lange Versuchsdauer ausgleichen können. Es wurden daher sämtliche Messungen an ein und derselben Tantalanode angestellt; die Kurven der Fig. 10 gelten daher zunächst nur für diesen Stab, sind aber hinreichend charakteristisch und geben auch größenordnungsmäßig ein richtiges Bild, wie sich durch Kontrollmessungen an anderen Stäben feststellen ließ.

Noch mißlicher liegen die Verhältnisse bei Aluminiumanoden wegen der Unmöglichkeit, an einem Stab mehrere Messungen ausführen zu können, und der durch den Wechsel bedingten Materialungleichmäßigkeiten. Die Messungen trugen unzusammenhängenden Charakter und wurden daher nur tabellarisch mitgeteilt.

Mit Tantal als Ventilmetall wurden zwei Versuchsreihen in den Salzen $NaNO_3$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$ und $NaNO_3 + KNO_3$ durchgeführt bei den konstanten Stromdichten $j_f = 5\ mA/cm^2$ und $j_f = 2\ mA/cm^2$. Die einzige Veränderliche war die Versuchstemperatur. Nach Erreichen einer Spannung von 30 Volt werden die bei dieser Spannung bestehenden Zustände miteinander verglichen. Der Quotient Volt/min ist die Formierungsgeschwindigkeit v_f, deren Temperaturabhängigkeit in Fig. 10 dargestellt ist.

Man erkennt sofort, daß in der Nähe des Schmelzpunktes des jeweiligen Salzes die Formierungsgeschwindigkeit am höchsten ist; sie erreicht hier Werte, die den in wässerigen Lösungen erhaltenen ziemlich nahe kommen. Auffällig ist das starke Absinken der Formierungsgeschwindigkeit innerhalb eines Temperaturbereiches von etwa 30 bis 40° auf den etwa achten Teil; das ist aber auch gleichzeitig der Bereich, in dem noch reine Interferenzfarben der Schichten auftreten. Gemische scheinen sich etwas abweichend zu verhalten. Bei höheren Temperaturen verschwindet allmählich der Einfluß des Elektrolyten auf die Formierungsgeschwindigkeit, die dann einem für alle Salze gemeinsamen Endwert zustrebt. Das gleiche gilt für den Einfluß der Formierungsstromdichte; er ist beim Schmelzpunkt am größten und nimmt mit steigender Temperatur immer mehr ab bis zur völligen Bedeutungslosigkeit bei genügend hohen Temperaturen, bei denen

trotz höchster Stromdichten Ventilwirkung nicht mehr erreicht werden kann.

Einige ergänzende Versuche mit Aluminium als Anode wurden in KNO_3 und $KNO_3 + NaNO_3$ unternommen bei der konstanten Formierungsstromdichte von 5 mA/cm². Aus Tabelle 9 ist zu ersehen, daß die Formierung wesentlich langsamer verläuft als bei Tantal[1]).

Tabelle 9. Al in KNO_3, $KNO_3 + NaNO_3$.

ϑ °C	v_f Volt/min	ϑ °C	v_f Volt/min
337	0,38	230	15,5
352	0,35	261	1,1
393	0,22	320	0,5
425	0,45	376	1,2
454	0,35	425	0,45
465	0,36	448	0,95

Bisher sind nur bei Untersuchungen in organischen Solventien ähnlich geringe Formierungsgeschwindigkeiten wie in geschmolzenen Salzen beobachtet worden[2]). Sie wurden dort erklärt aus dem hohen Widerstand des Elektrolyten, der von vornherein einen schlechten Wirkungsgrad bedingte. Bei den untersuchten Salzschmelzen hat man es jedoch mit ausgezeichneten Leitern zu tun, deren Leitvermögen größenordnungsmäßig das der besten wässerigen Elektrolyte erreicht. Falls also auch hier die geringe Formierungsgeschwindigkeit Kennzeichen für einen schlechten Wirkungsgrad sein sollte, so müßten andere Ursachen vorliegen und durch entsprechende Versuche festzustellen sein.

D. Wirkungsgrad der Formierung η_f in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Wirkungsgrad der Formierung, von Güntherschulze definiert als das Verhältnis des Ionenstromes zum gesamten Formierungsstrom[3]) oder auch als das Verhältnis des im Oxyd gebundenen Sauerstoffs zu dem insgesamt abgeschiedenen[4]) wurde bestimmt, indem die Ventilanode mit konstanter Stromdichte bis zur gewünschten Spannung von 30 Volt formiert, die Zeit, die zur Erreichung dieser Spannung nötig war, gemessen und dann bei konstant gehaltener Spannung das Absinken des Formierungsstromes

[1]) Siehe auch A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **17**, 509, 1911; Ann. d. Phys. **34**, 657, 1911. — [2]) P. O. Schupp, ZS. f. Elektrochem. **38**, 774, 1932; **39**, 731, 1932; ZS. f. Phys. **84**, 412, 1933. — [3]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931; ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932. — [4]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **65**, 223, 1921.

zeitlich verfolgt wurde. Der so erhaltene Kurvenzug schließt mit der Ordinate und Abszisse eine Fläche ein, die ein Maß ist für die verbrauchte Elektrizitätsmenge $\int i\,dt$. Nach dem Faradayschen Gesetz läßt sich dann die gesamte von dieser Elektrizitätsmenge abgeschiedene Sauerstoffmenge r bestimmen. Die Messung der Schichtdicke am Ende des Versuchs durch eine Kapazitätsmessung gestattet, die gebundene Sauerstoffmenge s zu berechnen, wenn die Zusammensetzung der Schicht bekannt ist. Es ist dann:

$$\eta_f = \frac{s}{r} \cdot 100\ \%.$$

Um einen möglichst großen Temperaturbereich zu umfassen, wurden zwei Versuchsreihen für Ta in $NaNO_3 + KNO_3$ durchgeführt mit den Stromdichten $j_f = 5\ mA/cm^2$ und $j_f = 2\ mA/cm^2$. Die Versuchsdauer betrug 2 Stunden. Am Ende der Stromzeitkurve wurde die Kapazität gemessen.

Trotz beträchtlicher Streuung der Werte wurde versucht, die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrades der Formierung in Fig. 11 graphisch

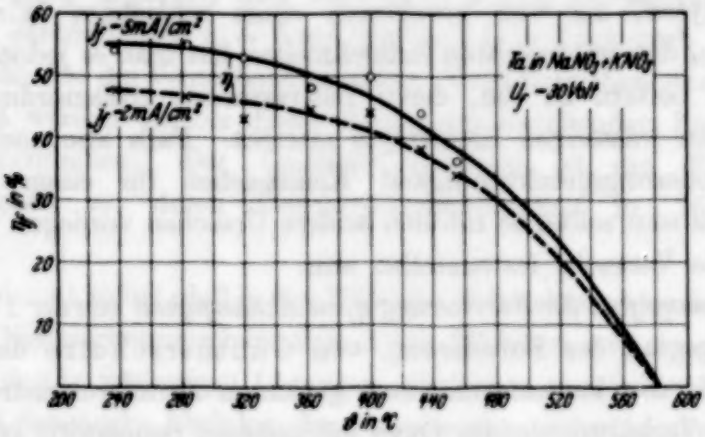


Fig. 11.

darzustellen. Man erkennt deutlich, daß der Einfluß der Formierungsstromdichte, wie schon vorher in Fig. 10 bei Messung der Formierungsgeschwindigkeit, mit wachsenden Temperaturen immer geringer wird. Extrapoliert laufen die beiden Kurven im Schnittpunkt mit der Abszisse bei etwa 580° C zusammen. Hier ist also der Wirkungsgrad Null, und in der Tat wurde ja bei ungefähr dieser Temperatur keine Formierung mehr beobachtet. Im übrigen halten sich die in der Salzschmelze ermittelten

Wirkungsgrade in ungefähr den gleichen Grenzen wie die in wässerigen Lösungen bestimmten[1]).

III. Zur Deutung der Ergebnisse.

Das Kennzeichen der elektrolytischen Ventilwirkung besteht darin, daß in der Sperrichtung die Schicht eine hohe Spannung aufnehmen kann, ohne daß ein nennenswerter Strom fließt; in der Flußrichtung dagegen findet der Elektrizitätstransport durch die dünne Schicht schon bei sehr viel geringerer Spannung statt, da die Metallelektrode genügend freie Elektronen liefert. Im Elektrolyten als Kathode stehen diese nicht zur Verfügung, so daß an ihre Stelle die elektrolytischen negativen Ionen treten müssen. Sie erfordern aber ein viel höheres Spannungsgefälle zum Durchdringen der Schicht als die freien Elektronen.

Da die Schicht bei der Formierung wächst, muß Sauerstoff durch sie hindurch zum Ventilmetall gelangen. Das Gitter der Oxydschicht läßt sich auffassen als zwei ineinandergesteckte Gitter, ein positives Metallionengitter und ein negatives Sauerstoffionengitter. Bei einer bestimmten Feldstärke kommen diese Gitter ins Gleiten, das Metallgitter schiebt sich durch das Sauerstoffgitter nach außen und bindet dort die erforderlichen Sauerstoffatome: die Oxydschicht wächst[2]).

Das Wachsen der Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur ist oben gesetzmäßig festgelegt worden. Man kann die Gleichung für die Schichtdicke

$$\delta = A \cdot T^2 \cdot e^{-B/T}$$

auch ansehen als eine Gleichung für den reziproken Wert der Feldstärke. So gibt der Ausdruck

$$\frac{1}{A \cdot T^{-2}} \cdot e^{B/T} = \mathfrak{E}$$

die Temperaturabhängigkeit der bei 1 Volt Formierungsspannung an der Schicht liegenden Feldstärke wieder. Man erkennt dann deutlich, daß sie mit steigender Temperatur stark abnimmt, d. h. daß für die Gitterverschiebung immer kleinere Energien nötig sein werden, um entsprechend höhere

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ebenda **68**, 145, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Schichtdicken herzustellen. Das ist einleuchtend, da die kinetische Energie der Ionen mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Kurven der Fig. 8 gelten mit guter Annäherung für den erreichten Endzustand, d. h. wenn das Wachstum der δ-Schicht zum Stillstand gekommen ist. Disser Fall tritt dann ein, wenn bei konstanter Formierungsspannung die Schichtdicke so groß geworden ist, daß die Feldstärke nicht mehr ausreicht, um den benötigten Energiebedarf zu decken. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich die δ-Kurve der Fig. 8 auch auffassen als das Bild einer Zustandsgleichung für Feldstärke und Temperatur, die beide kritisch sind in bezug auf den erreichten Endzustand. Danach ist zur Erreichung einer bestimmten Schichtdicke bei festgelegter Temperatur eine ganz bestimmte Feldstärke erforderlich, bei festgelegter Feldstärke eine ganz bestimmte Temperatur. Mit sinkender Temperatur müssen immer höhere Energien aufgewendet werden, am absoluten Nullpunkt ist die zur Schichtbildung erforderliche Feldstärke unendlich groß.

Über die Bedeutung der Konstanten A und B lassen sich im einzelnen noch keine näheren Angaben machen; jedenfalls bringen sie wohl die stoffliche Verschiedenheit der Ventilmetalle zum Ausdruck, so daß sie als „Materialkonstanten" bestimmend sind für die Größe der zur Gitterverschiebung nötigen Energie.

Eine Schwierigkeit, die sich bei einer Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Formierungsgeschwindigkeit und des Wirkungsgrades der Formierung ergibt, bedarf noch der Klärung. Mit steigender Temperatur sinkt sowohl die Formierungsgeschwindigkeit als auch der Wirkungsgrad stark ab bis auf den Grenzwert Null. Dieses Verhalten würde bedeuten, daß mit steigender Temperatur die Schichtbildung immer schwieriger wird, da ein immer größerer Bruchteil freier Sauerstoff entwickelt wird. Das steht aber in Gegensatz zu den vorher gewonnenen Erkenntnissen, wonach bei höheren Temperaturen die zur Schichtbildung erforderliche Feldstärke immer geringer, die Schichtdicke also immer größer wird. Der Widerspruch wird dadurch gelöst, daß sich dem Formierungsprozeß ein anderer Vorgang überlagert, der mit wachsender Temperatur immer stärkere Bedeutung erlangt: die Zunahme der Elektronenablösung am Elektrolyten mit der Temperatur.

Die Strömungsverhältnisse bei zwei verschiedenen Temperaturen veranschaulicht Fig. 12. Der Formierungsstrom ist aufgespalten in Elektronenstrom und Ionenstrom ($J_f = i_{el.} + i_{ion.}$) und so in Abhängigkeit von der Feldstärke dargestellt. Bei ganz geringen Feldstärken beginnt

schon der Elektronenstrom zu fließen; der Ionenstrom setzt erst dann ein, wenn die zur Gitterverschiebung bei der Temperatur T_1 erforderliche Feldstärke $\mathfrak{E}_1$ erreicht ist. Bei der höheren Temperatur T_2 ist nach den vorher angestellten Überlegungen zwar eine geringere Feldstärke $\mathfrak{E}_2$ nötig, um das Gitter ins Gleiten zu bringen, der Elektronenstrom steigt aber bei dieser Temperatur stark beschleunigt an auf sehr hohe Werte, bevor überhaupt die Feldstärke $\mathfrak{E}_2$ erreicht ist: Die Ventilwirkung verschwindet; diese Erscheinung wurde ja auch tatsächlich festgestellt (s. oben). Da der Elektronenstrom nichts zur Bildung der Schicht beiträgt, sein Anteil am gesamten Formierungsstrom mit steigender Temperatur immer größer wird, ist nunmehr verständlich, daß Formierungsgeschwindigkeit und Wirkungsgrad der Formierung mit steigender Temperatur gegen Null konvergieren müssen.

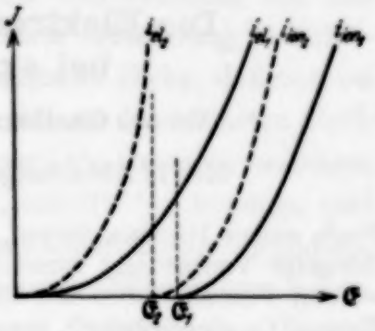


Fig. 12.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Güntherschulze bin ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit und seine Unterstützung mit Rat und Tat zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Gleichfalls danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Versuche.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Nach einem Hinweis darauf, daß definierte Versuchsergebnisse nur bei sorgfältigster Vermeidung verschiedener Störungsquellen erhalten werden können, werden Versuche über den Strömungsmechanismus in den auf Al, Bi, Nb, Ta, Ti und Ce elektrolytisch erzeugten, äußerst dünnen und äußerst homogenen, hochgradig isolierenden Oxydschichten im Gebiete der reinen Elektronenströmung ohne gleichzeitige Ionenströmung unterhalb des Funkenspiels in Elektrolyten untersucht, in denen die Ventilmetalle hochgradig unlöslich sind. Die Strom-Spannungskurven werden bei Al unterhalb von 14 Volt Formierungsspannung durch eine e-Funktion, oberhalb von 14 Volt durch eine Potenzfunktion wiedergegeben, oberhalb von 600 Volt treten verwickelte Erscheinungen auf. Bi, Nb und Ta verhalten sich umgekehrt. Bei kleinen Spannungen gilt eine Potenzfunktion, bei höheren Spannungen eine e-Funktion. Bei Ti und Ce wurde nur eine Potenzfunktion gefunden. Bei Kurzschluß der Oxydschichten kamen beträchtliche Elektrizitätsmengen aus ihnen heraus, die sich als Raumladungen in ihnen befunden hatten. Mit der Temperatur steigt der Strom in allen Fällen nach einer e-Funktion an. Einige Hinweise auf eine später zu entwickelnde Theorie werden gegeben.

I. Allgemeines.

Die Gasentladungen gelten heute wohl als das experimentell wie theoretisch komplizierteste Gebiet der Physik. Wir glauben, daß ihnen die „Entladungs"-Erscheinungen, besser „die Strömung" in Isolatoren an Mannigfaltigkeit und Kompliziertheit nicht nachstehen. Auch bei ihnen finden wir eine Übereinanderlagerung von Elektronen- und Ionenstrom, wobei die Elektronen teils von der Kathode abgelöst, teils durch Stoßionisation im Isolator neu erzeugt werden. Wie bei den Gasen geht dieser ein Anregungsleuchten[1]) vorher und parallel. Wie bei den Gasen kann die unselbständige Entladungsform unter geeigneten Umständen in die selbständige, den Funken, umschlagen.

Doch besteht zwischen den Gasen und den meisten Isolatoren im allgemeinen der Unterschied, daß bei den Gasen ein weites Spannungs- und Stromstärkegebiet der unselbständigen Strömung der Untersuchung zugänglich ist, während die Isolatoren stets durchschlagen, ehe das wichtigste

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **74**, 681, 1932.

Gebiet hoher Feldstärken mit wesentlichen Strömen und Feldstärken erreicht werden kann. Hier hat uns jedoch die Natur in einem Sonderfall ein unvergleichliches Material in den hochisolierenden Oxydschichten an die Hand gegeben, die sich bei der elektrolytischen Ventilwirkung auf den Ventilmetallen bilden. Sie sind durch die Art ihrer Entstehung so außerordentlich homogen und von so hochgradig konstanter Dicke, daß sich bei ihnen ohne Gefahr eines Funkens die Strömung bis zu den höchsten Feldstärken verfolgen läßt, soweit, bis die beiden Gitter, aus denen sie bestehen, das Metallionen- und das Sauerstoffionengitter, ins Gleiten kommen und in vollkommen gleichmäßiger Bewegung durcheinander hindurchwandern, so daß sich hier die Erscheinungen bequem experimentell verfolgen lassen, die Rogowski[1]) in einem Sonderfall, nämlich bei Steinsalz, zum Gegenstand einer sehr interessanten Berechnung gemacht hat. Zu der Erhaltung dieser außerordentlichen Gleichmäßigkeit trägt der Strömungsmechanismus wesentlich bei, der, sobald an einer besonderen Stelle die Strömung nur im geringsten stärker wird als an den anderen, die Schicht sofort an dieser Stelle so lange verstärkt, bis der Strömungsüberschuß wieder verschwunden ist. Die Stromdichte hält sich selbst über den ganzen Querschnitt konstant.

Wir haben hier also das Gegenteil des sogenannten Wärmedurchschlages vor uns, bei dem Verbesserung der Leitfähigkeit durch Erwärmung und Vergrößerung der Erwärmung durch Verbesserung der Leitfähigkeit sich gegenseitig bis zum Durchschlag in die Höhe treiben.

Genau wie bei den Gasentladungen sauber definierte, für eine Theorie brauchbare Versuchsergebnisse erst gewonnen wurden, als erkannt war, daß höchste Reinheit sowohl der Elektroden wie insbesondere der Gase unbedingtes Erfordernis war, verhält es sich auch hier. Auch bei der Untersuchung der Strömung in diesen Oxydschichten ist die strenge Beobachtung einer Anzahl Vorsichtsmaßregeln unbedingtes Erfordernis für definierte, für eine Theorie brauchbare Resultate. Der Umstand, daß diese Bedingungen in manchen Arbeiten bisher nicht hinreichend beachtet worden sind, macht diese genau so wertlos wie viele der älteren Untersuchungen über Gasentladungen. Ferner ist zur Beherrschung der zunächst vollständig verwirrenden Fülle der Erscheinungen eine Einteilung in zusammengehörige Gruppen ebenso wie bei den Gasen nötig, wenn eine klare Übersicht über das ganze Gebiet erzielt werden soll.

Die Kompliziertheit der Erscheinungen und die Schwierigkeit, klare Versuchsergebnisse zu erhalten, sind wohl der Grund dafür, daß der Strö-

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 123, 1927.

mungsmechanismus in diesen Oxydschichten nicht im entferntesten in dem Maße untersucht worden ist, wie die reichen Erkenntnisse, die hier zu gewinnen sind, erwarten lassen.

II. Erforderliche Vorsichtsmaßregeln.

1. Reinheit der Ventilmetalle. Von den Ventilmetallen sind Tantal, Wolfram, Niob u. ä. nach der Art ihrer Herstellung in der Regel sehr rein. Dagegen muß bei Al mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet werden, reinstes Material zu erhalten. Das handelsübliche Aluminium ist durchaus nicht rein genug für die störungsfreie Untersuchung der Erscheinungen. Gute Erfahrungen haben wir mit Materialien folgender Firmen gemacht:

Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G., Zweigniederlassung Heddernheimer Kupferwerk;

Rheinische Blattmetall-Aktiengesellschaft, Grevenbroich (N. Rh.);

Vereinigte Aluminiumwerke A.-G., Lautawerk (Lausitz).

Wir möchten diesen Firmen auch an dieser Stelle für die kostenlose Überlassung von Material für unsere Untersuchungen bestens danken.

2. Reinheit der Salze und des destillierten Wassers. Die Reinheit der Salze ist von um so größerer Bedeutung, je mehr die Löslichkeit des betreffenden Ventilmetalls durch sie beeinflußt wird. Bei Tantal, das in praktisch allen Elektrolyten unlöslich ist, stören Verunreinigungen viel weniger als bei Al. Wird beispielsweise destilliertes Wasser mit einer so geringen Menge $NaCl$ versetzt, daß die Reaktion mit $AgNO_3$ noch keinerlei Trübung hervorruft und ist in diesem Wasser dann ein geeignetes Salz wie Borax gelöst, so wird die Formierung von Al durch das $NaCl$ auf das schwerste gestört. Äußerste Reinheit aller benutzten Salze ist deshalb unbedingtes Erfordernis. Vom destillierten Wasser gilt das gleiche.

3. Art der Einführung des Ventilmetalls. In vielen Veröffentlichungen fehlt jegliche Angabe darüber, wie das Ventilmetall in den Elektrolyten eingeführt ist. Wird es einfach von oben in den Elektrolyten getaucht (Fig. 1), so steigt der Elektrolyt bei der Formierung durch Kapillarwirkung an der Oberfläche in die Höhe. Wir haben also bei *a* eine Formierung mit dem sehr großen Vorwiderstand der äußerst dünnen Kapillarschicht des Elektrolyten. Bei *b* ist der Vorwiderstand schon etwas geringer, die Formierung also weiter fortgeschritten, erst bei *c* aber ungestört. Wir haben also überhaupt keine definierte Oberfläche und Formierung vor uns. Hierzu kommt noch, daß der Elektrolyt bei *a* durch allmähliche Verdunstung immer konzentrierter wird. Mit zunehmender Konzentration sinkt aber die

Maximalspannung. Es treten oben Funken auf, die eine weitere Störungsursache bilden.

Zwei Mittel gibt es zur Beseitigung der Störung:

a) Wenn das Ventilmetall in Form eines zylindrischen Stabes vorliegt, kann man einen straff sitzenden Gummiring darüber schieben und dadurch

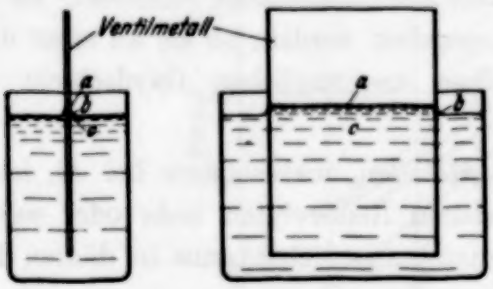


Fig. 1.
Unrichtiges Eintauchen des Ventilmetalls.

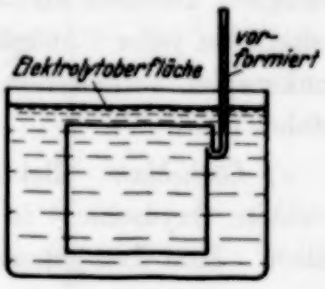


Fig. 2.
Richtiges Eintauchen des Ventilmetalls.

eine bestimmte definierte Länge abgrenzen. Bis zu einem gewissen geringen Grade saugt sich allerdings auch hier die Elektrolytkapillare unter den Ring.

Besser ist deshalb das folgende Verfahren:

b) Will man ein größeres Blech untersuchen, so schneidet man nach Fig. 2 eine Fahne ab, formiert sie bis zu wesentlich höherer Spannung als die, welche man untersucht, am besten bis zur Maximalspannung, und biegt die Fahne nach oben, so daß die Durchtrittsstelle durch den Elektrolyten hoch vorformiert ist. Werden diese Vorsichtsmaßregeln außer acht gelassen, so sind Störungen unvermeidlich.

III. Formierungsvorgänge.

a) Ungestörter Formierungsvorgang. Wird ein Ventilmetall anodisch formiert, so fließt sowohl ein Elektronenstrom, der sich an der Grenze Elektrolyt/Oxyd Sauerstoff entwickelt und zu dem Wachstum der Schicht nichts beiträgt, als auch ein Ionenstrom, der dadurch zustande kommt, daß das Sauerstoffionengitter und das Metallionengitter des Oxyds durcheinander hindurchgleiten. Der Ionenstrom verstärkt also die Oxydschicht. Der Quotient $\frac{\text{Ionenstrom}}{\text{Gesamtstrom}}$ heißt Wirkungsgrad der Formierung [1]).

b) Funkenspiel. Bei einer ganz bestimmten, scharf definierten, von der Art und Konzentration des Elektrolyten abhängigen Spannung setzt Funkenspiel in der Oxydschicht ein. Von diesem Augenblick an sind drei

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932.

Ströme zu unterscheiden: der gleichmäßige Elektronenstrom, der gleichmäßige Ionenstrom, der auf einzelne äußerst dünne, schnell wechselnde Kanäle konzentrierte Funkenstrom. Da der letztere zum Wachstum der Schicht ebenfalls nichts beiträgt, wird es durch das Funkenspiel verlangsamt. Jeder Funke erhitzt das Oxyd an der Stelle seines Durchganges zur hellen Weißglut. Dadurch wird die Struktur der Oxydschicht verändert. Es muß deshalb bei jeder Untersuchung angegeben werden, ob sie an einer durch Funkenspiel veränderten oder einer ursprünglichen Oxydschicht ausgeführt ist.

c) Löslichkeit. Bei manchen Metallen, insbesondere bei Al, ist die gebildete Oxydschicht in verschiedenen Elektrolyten mehr oder weniger löslich. Zum Teil scheint der Entstehungsmechanismus in diesem Falle ein ganz anderer zu sein.

IV. Einteilung des Gebietes.

Hiernach ist zu unterscheiden:

A. Untersuchung des Mechanismus der Elektronenströmung.
B. Untersuchung des Mechanismus der Ionenströmung.
   a) Unterhalb des Funkenspiels.
   b) Im Gebiet des Funkenspiels.
      α) Bei reinen Ventilmetallen und nichtlösenden Elektrolyten.
      β) Bei unreinen Ventilmetallen (Legierungen) und lösenden Elektrolyten.

Die folgende Veröffentlichung befaßt sich ausschließlich mit der Untersuchung des Mechanismus *im Gebiete der reinen Elektronenströmung ohne gleichzeitige Ionenströmung unterhalb des Funkenspiels bei reinen Ventilmetallen und in Elektrolyten, in denen die Ventilmetalle hochgradig unlöslich sind.* Die anderen Erscheinungen werden nur soweit gestreift, als es zum Verständnis nötig ist.

V. Strom-Spannungskurven.

a) Ein einleitender Formierungsversuch. Wird ein Al-Blech beispielsweise mit einer Stromdichte von 5 mA/cm² bis 230 Volt formiert, so ist diese Spannung nach etwa 10 Minuten erreicht. Der Strom beginnt abzunehmen und ist nach 1 Stunde auf 0,17 mA/cm² gesunken. Die Formierung erscheint für weitere Untersuchungen hinreichend weit gediehen. Wird jetzt durch Senken der Spannung in Stufen bis auf 0 Volt die Strom-Spannungskurve (U/J-Kurve) aufgenommen, so ergibt sich, wie früher bereits wiederholt gezeigt, ein mit der Spannung sehr stark abnehmender

Strom. Wird er bilogarithmisch über u aufgetragen, so wird die Kurve 1 der Fig. 3 erhalten. Sie ist im oberen Teil gekrümmt, so daß die bilogarithmische Auftragung keinen Zweck zu haben scheint.

Bleibt das Al-Blech jetzt weiter an 230 Volt Spannung liegen, so wird der gerade untere Teil der Kurve immer länger, um schließlich nach ge-

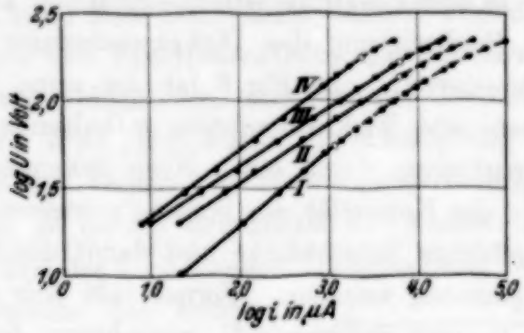


Fig. 3.
Stromspannungskurven von Aluminium nach verschiedener Formierungsdauer.
$\vartheta = 18°$ C. Formierungsspannung: 230 Volt.
Kurve I: Formierungsdauer 1 Std. Kurve II: Formierungsdauer 6 Std.
Kurve III: Formierungsdauer 25 Std. Kurve IV: Formierungsdauer 139 Std.

nügend langer Formierungsdauer von 100 Stunden und mehr fast die gesamte Kurve zu umfassen. Es liegt jetzt die klare Beziehung

$$j = a \cdot u^b \qquad (1)$$

mit einer in der Regel großen Genauigkeit vor.

Tabelle 1.

Aluminiumblech von 615 cm² Oberfläche in fast gesättigter Lösung von $Na_2B_4O_7 + H_3BO_3$. Nach 140stündiger Formierung mit 230 Volt. $\vartheta = 18°$ C.

Berechnungsformel: $i = \frac{u^{2,509}}{279,1}$ μA.

Spannung Volt	i gemessen μA	i berechnet μA	Differenz %	
20	7,75	8,40	+ 7,7	
30	23,5	24,2	+ 3,0	
40	52	50,6	— 2,8	
60	154	145	— 6,1	
80	320	305	— 4,9	
100	560	542	— 3,3	Mittel: ± 4,2 %
120	875	809	— 6,9	
140	1240	1316	+ 5,8	
160	1800	1858	+ 3,2	
180	2500	2507	+ 0,3	
200	3570	3300	+ 8,2	Abweichungen durch
220	5370	4260	+ 26,1	beginnenden Ionenstrom

Die Tabelle 1 gibt ein Urteil über die Genauigkeit bei einer beliebigen herausgegriffenen Kurve. Für das außerordentlich große Bereich von 8 bis 2500 μA erscheint ein mittlerer Fehler von ± 4,2% sehr gering.

Aus dem Vorstehenden folgt: Die Abweichung von der Geraden wird durch den Ionenstrom hervorgerufen, der bei Überschreitung einer bestimmten Feldstärke zu dem Elektronenstrom hinzutritt. Das läßt sich auch durch unmittelbare Beobachtung des Dickenwachstums und damit des Ionenstromanteils beweisen[1]). In Fig. 3 ist der reine Elektronenstrom ausgezogen, der Ionen- und Elektronenstrom enthaltende Teil gestrichelt, der Beginn des Ionenstromes durch einen Kreis gekennzeichnet.

Wird gleichzeitig die Kapazität der Schicht gemessen, so läßt sich zu jeder Kurve die zugehörige Schichtdicke und damit die Feldstärke $\mathfrak{E}$ bei voller Formierungsspannung angeben. Ferner läßt sich aus den Kurven diejenige Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ und Spannung U_0 entnehmen, bei der gerade die Krümmung beginnt, die Gitter also ins Rutschen kommen. So ergibt sich:

Tabelle 2.

Einschaltungsdauer Std.	b	U_0 Volt	$\mathfrak{E}$ 10^6 Volt/cm	$\mathfrak{E}_0$ 10^6 Volt/cm	
1	2,44	71,6	8,62	2,743	
2,25	2,49	106,1	8,50	4,01	
5,5	2,93	150,7	8,26	5,53	
20,6	2,933	196	7,86	6,845	
55	2,760	206	7,45	6,825	Mittel:
103,3	2,674	204,0	7,17	6,505	$6{,}68 \cdot 10^6$ Volt/cm
138,5	2,618	209	7,045	6,540	

Die einzelnen Werte der Tabelle 2 sind Mittel aus mehreren Versuchsreihen.

Also gleiten die Gitter anfangs schon bei viel geringerer Feldstärke als nach längerer Formierung. Das wird verständlicher, wenn die Erscheinung so formuliert wird: Anfangs gibt es noch schwache Teile der Oberfläche, in denen die Gitter schon bei niedriger Feldstärke gleiten, je älter aber die Schicht wird, um so mehr hört das auf. Wir haben hier also den bereits erwähnten Ausgleichsvorgang vor uns, der bei genügender Dauer zu der hochgradig gleichmäßigen Schicht führt, die eingangs erwähnt wurde.

Vermutlich beruht dieses Gittergleiten bei geringer Feldstärke auf einer Art Spitzenwirkung infolge nicht vollkommen ebener Oberfläche, die mit der Dauer der Einschaltung allmählich vollständig beseitigt wird.

---

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, l. c.

Wird der obere Teil der nach einstündiger Formierung erhaltenen U/J-Kurve in der Form: $\log j$ über u aufgetragen, so ergibt sich nach Fig. 4 recht genau eine Gerade. Der obere Teil der Kurve etwa von 225 bis 120 Volt läßt sich also recht gut durch die e-Funktion:

$$j = a \cdot e^{bu} \tag{2}$$

darstellen. Man kann diese Darstellung wählen, muß dann aber hinzufügen, daß j die Summe von Elektronenstrom und Ionenstrom in einer unvollständig formierten Schicht ist, und daß die Darstellung unterhalb von 120 Volt versagt. Wird statt dessen die Behauptung aufgestellt, die Gleichung (2) stelle das Gesetz der Elektronenströmung durch eine Al_2O_3-Oxydschicht dar, so ist die Erkenntnis der wahren Zusammenhänge versperrt. Da das Ziel der vorliegenden Untersuchung, wie erwähnt, die Feststellung der Gesetze der reinen Elektronenströmung ist, wurde auf die Ausschaltung der Störungen durch den Ionenstrom ganz besonderer Wert gelegt. Vor allem wurde mit ganz geringen Ausnahmen mit langen Formierungen von mindestens 24 Stunden, in der Regel bedeutend mehr gearbeitet. Ferner ist hier darauf hinzuweisen, daß eine Mitteilung von Versuchen ohne Angabe der Dauer der vorausgegangenen Formierung zwecklos ist. Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß bei Verunreinigungen von Elektrolyt oder Metall, die zu einer merklichen Löslichkeit der Oxydschicht führen, die Schicht niemals ihren homogenen Endzustand erreichen kann, also immer mehr oder weniger der Zustand der Kurve 1 der Fig. 2 vorliegen wird.

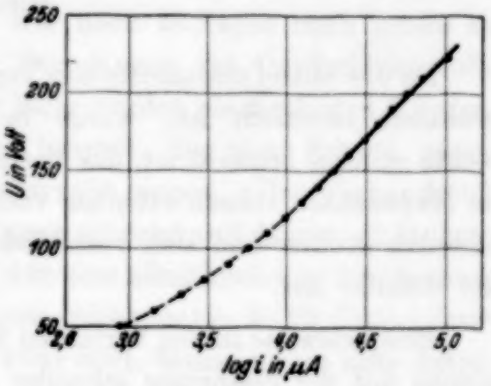


Fig. 4.
Oberer Teil der Kurve I der Fig. 3 als e-Funktion aufgetragen.

b) Meßverfahren. Folgende Verfahren der Aufnahme der Strom-Spannungskurven wurden bei 220 Volt Formierungsspannung an Al ausprobiert:

1. Zelle längere Zeit an Formierungsspannung. Dann stufenweise abwärts. Jede Ablesung etwa 1 Minute nach Einstellung.

2. Zelle längere Zeit an Formierungsspannung. Dann sprungweise zu geringeren Spannungen und sofortiges Ablesen. Nach jedem Sprung Zelle wieder einige Zeit an Formierungsspannung.

3. Zelle längere Zeit an 2 Volt. Dann stufenweise aufwärts. Jede Ablesung etwa 1 Minute nach Einstellung.

4. Zelle längere Zeit an 2 Volt. Dann sprungweise aufwärts und sofortiges Ablesen. Nach jedem Sprung wieder einige Zeit an 2 Volt.

Bei allen vier Verfahren war log u über log j eine Gerade. Es wechselte lediglich die Neigung der Geraden, d. h. der Exponent b (und die Konstante a).

Und zwar ergab sich:

Verfahren	Exponent
1	2,381
2	2,990
3	1,966
4	1,966
Mittel:	2,36

Da das Mittel aus sämtlichen Verfahren mit dem Wert des Verfahrens 1 praktisch identisch ist, wurde bei allen späteren Messungen, soweit nichts anderes bemerkt ist, das Verfahren 1 angewendet. Die Unterschiede im Exponenten rühren offenbar von der in den verschiedenen Fällen verschieden großen und sich verschieden schnell ändernden Raumladung in der Schicht her.

Beispielsweise ist bei Verfahren 2. der Exponent größer, d. h. der Strom nimmt mit der Spannung schneller ab als bei 1., weil die Raumladungen keine Zeit haben, auf den der geringeren Spannung entsprechenden geringeren Betrag abzunehmen.

c) Die Abhängigkeit der Potenz von der Formierungsdauer. Tabelle 2 zeigt, daß die Potenz b der Formel (1) mit der Dauer der Formierung zunächst ansteigt, ein Maximum durchläuft und dann wieder sinkt. In allen Fällen ist aber das Gesetz genau erfüllt, d. h. die Kurve eine Gerade.

d) Die U/J-Kurve in Abhängigkeit von der Formierungsspannung.

α) *Aluminium.* 1. Die im vorigen Abschnitt besprochene Beziehung $j = a \cdot u^b$ gilt in dieser einfachen Form erst für Formierungsspannungen oberhalb von etwa 100 Volt. Bei kleinen Formierungsspannungen bis 12 Volt gilt statt ihrer das Gesetz $j = a \cdot e^{bu}$ in einem relativ großen Spannungsbereich. Es erscheint in diesem Falle praktisch, von der Spannung auf die Feldstärke $\mathfrak{E}$ überzugehen. Es wird dann:

$$\delta \cdot \mathfrak{E} = u, \tag{3}$$

$$j = a \cdot e^{\delta b \cdot \mathfrak{E}} = a \cdot e^{B \cdot \mathfrak{E}}. \tag{4}$$

Es ergibt sich dann folgende Tabelle 3.

Tabelle 3.

Formierungsspannung u Volt	a	$R = b\,\delta$	Gültigkeitsbereich der Formel Volt	δ 10^{-7} cm	b
8,0	0,634	8,38	3— 7,0	11,5	0,726
10,0	1,32	8,84	4—10,0	13,9	0,635
12,0	3,25	9,22	5—12	16,8	0,551
		Mittel: 8,81			

Bei äußerster Reinheit der Versuchsbedingungen gelang es hier, zu äußerst geringen Stromdichten zu kommen. Beispielsweise betrug bei 10 Volt Formierungsspannung nach einer Formierungsdauer von 410 Stunden der gesamte Strom eines 470 cm² großen Bleches nur noch 0,047 mA, also 10^{-7} Amp./cm². Das formierte Blech war nach 23 Tagen noch genau so hochglanzspiegelnd wie zu Beginn der Formierung, die Oxydschicht vollkommen unsichtbar. In einem anderen Falle wurden als Kathoden Kupferbleche zu beiden Seiten der Al-Anoden benutzt, die zum Schutz gegen Berührung in reinsten Verbandmull eingenäht waren. Der Verbandmull war zuvor wiederholt in destilliertem Wasser gekocht und dann noch längere Zeit kalt gewässert worden. Trotzdem läßt eine allmählich aus ihm herausdiffundierende Verunreinigung den Strom nicht unter $5 \cdot 10^{-7}$ Amp./cm² sinken. Das Blech war nach 9 Tagen zwar noch blank, zeigte aber Interferenzfarben, ein Zeichen, daß die Oxydschicht viel dicker geworden war, als der Formierungsspannung entsprach.

Trotzdem, und deshalb wurde dieser Einfluß von Verunreinigungen hier erwähnt, blieb das Gesetz $j = a \cdot e^{b\,u}$ mit der unveränderten Konstanten b bestehen, während a sehr viel größer geworden war. Die gleiche Erscheinung findet sich bei höheren Spannungen hinsichtlich des Gesetzes $j = a \cdot u^b$. Auch hier wird durch Verunreinigungen, die a schon stark in die Höhe treiben, weder die Gesetzmäßigkeit noch b verändert. Dabei handelt es sich aber, das sei nochmals betont, immer erst um äußerst geringe Verunreinigungen, die chemisch noch nicht nachweisbar sind.

Die naheliegende Vermutung, das Gesetz $j = a \cdot e^{b\,u}$ könnte hier ebenso wie bei den höheren Spannungen durch unvollständige Formierung hervorgerufen sein, wurde sorgfältig geprüft und verworfen. Erstens biegt die U/J-Kurve bei kurzer Formierungsdauer von der obigen Form nach größeren Strömen ab, während gerade bei langer Formierungsdauer das Gesetz gut erfüllt ist. Zweitens spricht der erwähnte, außerordentlich geringe Endstrom für eine vollendete Formierung.

Es scheint also, als ob bei den hier vorliegenden, außerordentlich geringen Schichtdicken von

12 mμ bei 8 Volt bis 18 mμ bei 12 Volt

und den äußerst geringen Strömen noch keine störende Raumladung in der Schicht vorhanden ist, so daß die Strömung durch das Gesetz der Elektronenablösung von der Kathode in der Form:

$$j = a \cdot e^{B \cdot \mathfrak{E}}$$

beherrscht wird.

Zur Prüfung der Frage, ob die von der Emissionstheorie geforderte Gleichung

$$j = A \mathfrak{E}^2 e^{-\frac{b}{\mathfrak{E}}}$$

erfüllt ist, reichte die Versuchsgenauigkeit nicht aus. Denn unterhalb von 4 Volt zeigten sich Abweichungen, die wohl durch Polarisationsstörungen zu erklären sind.

2. Bei 14 Volt Formierungsspannung tritt an die Stelle des Gesetzes $j = a \cdot e^{b\,u}$ mit erstaunlicher Plötzlichkeit das Gesetz:

$$j = a \cdot u^b.$$

Und zwar ist es bei dieser Formierungsspannung sofort über den großen Bereich von 4 bis 14 Volt streng erfüllt. Die Potenz b ist etwa 4,2.

3. Beim Übergang zu höheren Formierungsspannungen bleibt diese Potenz seltsamerweise für die kleinen Spannungen bis etwa 10 Volt bestehen. Oberhalb dieser Spannung gilt im Mittel aus vielen Versuchen die Potenz 2,55. D. h. die Kurve $\log j = f(\log u)$ besteht gemäß Fig. 5 bei kleineren Formierungsspannungen aus zwei geraden, einen Knick bildenden Stücken.

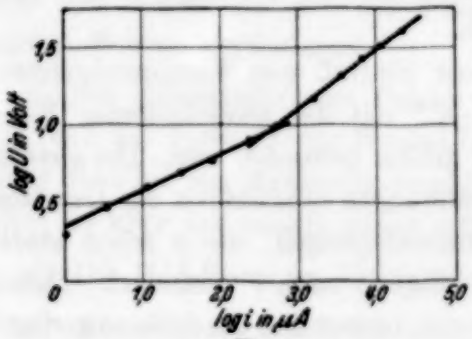


Fig. 5.
Stromspannungskurve von Aluminium nach 35 stündiger Formierung mit 40 Volt.
$\vartheta = 19{,}8^0$ C. Oberfläche 4000 cm².

Diese Erscheinung läßt sich bis etwa 80 Volt verfolgen. Darüber hinaus nicht mehr, weil es bei höheren Formierungsspannungen nicht mehr möglich ist, bei der Aufnahme der U/J-Kurve mit der Spannung unter 10 Volt hinabzugehen. Bei höheren Formierungsspannungen nimmt allmählich die Oxydschicht beträchtliche Raumladungen auf. Diese gleichen sich bei Verringerung der Spannung ziemlich schnell aus, solange die Spannung noch groß ist. Bei geringen Spannungen dagegen wird die Leitfähigkeit

so schlecht, daß sich die Raumladungen sehr langsam ausgleichen. Geht man von 20 auf 10 Volt hinab, so wird der Strom negativ und geht erst nach längerer Zeit durch Null. Infolgedessen kann nicht mehr mit Sicherheit darauf gerechnet werden, daß er in absehbarer Zeit den richtigen Wert erreicht. Im Abschnitt VIII werden diese Erscheinungen näher behandelt.

Für die Potenz ergibt sich folgende Tabelle 4.

Tabelle 4.

Formierungsspannung Volt	Potenz im Bereich von	
	4—14 Volt	14 Volt bis Formierungsspannung
14	4,21	—
20	4,19	2,80
40	4,35	2,48
80	4,11	2,28
100	—	2,38
230	—	2,62
320	—	2,70
400	—	2,63
	Mittel: 4,22	Mittel: 2,55

Sämtliche Werte sind Mittelwerte aus je vier bis fünf Einzelwerten.

Für eine Theorie wichtig ist, daß die Einzelwerte zwar nicht unbeträchtlich streuen, beispielsweise war der kleinste Einzelwert 1,98, der größte 3,14, daß aber in jedem Falle die Kurve $\log j = f(\log u)$ streng geradlinig ist. Die Potenz kann also infolge sekundärer Ursachen schwanken, ohne daß die Gesetzmäßigkeit davon berührt wird. Weiter zeigt die Tabelle, daß die Potenz von der Formierungsspannung unabhängig ist.

Die Größe a hängt außer von der Formierungsspannung noch von der Temperatur und von der Formierungsdauer ab. Ferner ist sie, wie erwähnt, außerordentlich empfindlich gegen die geringsten Verunreinigungen. Infolgedessen streuen hier die Werte beträchtlich. Es empfiehlt sich auch hier, die Feldstärke statt der Spannung anzuführen. Es ergibt sich dann:

$$j = a \cdot \delta^b \cdot \mathfrak{E}^b,$$

$$a \cdot \delta^b = A,$$

$$j = A \cdot \mathfrak{E}^b.$$

Die Werte für A sind für eine mittlere Feldstärke von $\mathfrak{E} = 7{,}47$ 10^6 Volt/cm entsprechend einer Formierungsdauer von 50 Stunden in Abhängigkeit von der Formierungsspannung zusammengestellt. Jeder Wert ist ein Mittel aus mehreren Einzelversuchsreihen.

Tabelle 5.

Aluminium in Lösung von $Na_2B_4O_7 + H_3BO_3$, bis 320 Volt Formierungsspannung nahezu gesättigt, darüber hinaus um so mehr verdünnt an $Na_2B_4O_7$, je höher die Formierungsspannung.

$\vartheta = 20^0$ C. $j = A\,\mathfrak{E}^b$ mμ A/cm^2.

Formierungsspannung Volt	δ mμ	A	Formierungsspannung Volt	δ mμ	A
14	18,7	0,43	270	308	47,3
20	26,8	1,92	320	428	161
40	53,6	21,0	400	536	167
80	107,1	52,6	612	819	152
160	214,2	48,7			

Bei dieser Gelegenheit wurde auch sorgfältig geprüft, ob die Beziehung $\delta = C \cdot u$ auch für höhere Spannung gilt. Es zeigte sich, daß sie soweit wie gemessen wurde, nämlich bis 650 Volt, gut erfüllt war.

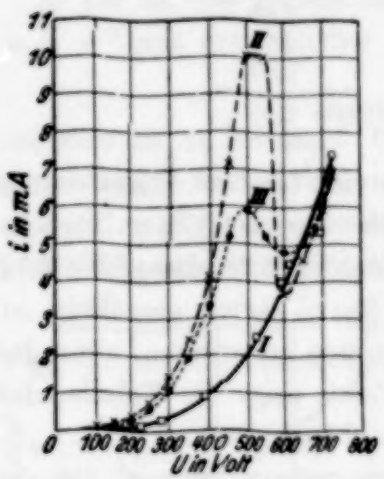


Fig. 6.
Stromspannungskurven von Aluminium nach 22stündiger Formierung bis 725 Volt.
$\vartheta = 20{,}8^0$ C. Oberfläche 330 cm^2.

Die Tabelle 5 zeigt, daß A bei konstanter Feldstärke in der Schicht mit der Formierungsspannung zunächst bis etwa 50 Volt schnell ansteigt, dann über einen großen Bereich annähernd konstant ist, worauf oberhalb von 230 Volt ein zweiter Anstieg folgt. Diese Zunahme von A mit der Formierungsspannung oder besser mit der ihr proportionalen Schichtdicke bei konstanter Feldstärke ist ein deutliches Anzeichen für die Elektronenvermehrung durch Stoß in der Schicht, die zu einer um so größeren Stromstärke führt, je häufiger die Zusammenstöße mit zunehmender Schichtdicke erfolgen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei Al oberhalb von 14 Volt die Stromstärke vollständig durch die in der Oxydschicht aufgestapelten Raumladungen bedingt ist und daß hierfür ein Raumladungsgesetz mit der Potenz 2,55 abzuleiten ist.

4. Oberhalb von 400 bis 600 Volt je nach den Formierungsbedingungen tritt eine seltsame neue Erscheinung auf. Fig. 6 bis 8 verdeutlichen sie. Wurde nach einer 22stündigen Formierung des Al-Bleches mit 725 Volt, wobei der Elektrolyt so verdünnt war, daß es niemals während der Formierung zu Funkenspiel kam, nach Verfahren 2. die U/J-Kurve auf-

genommen, indem von 725 Volt aus sprungweise die Spannung verringert, sofort abgelesen und dann jedesmal einige Zeit auf 725 Volt zurückgegangen wurde, so ergab sich eine ganz normale U/J-Kurve I der Fig. 6, die im vorliegenden Falle in ihrem ganzen Bereich bis hinab zu 225 Volt durch die Gleichung:

$$j = 3{,}37 \cdot 10^{-6} \cdot u^{3{,}45} \text{ m}\mu\text{ A/cm}^2,$$

$$j = 20{,}5 \cdot \mathfrak{E}^{3{,}45} \text{ m}\mu\text{ A/cm}^2$$

gut dargestellt wird, wie Fig. 7 zeigt.

Der Exponent 3,45 entspricht etwa den bei Meßverfahren 2 erhaltenen größeren Werten. Zu geringeren Spannungen als 225 Volt konnte die Kurve

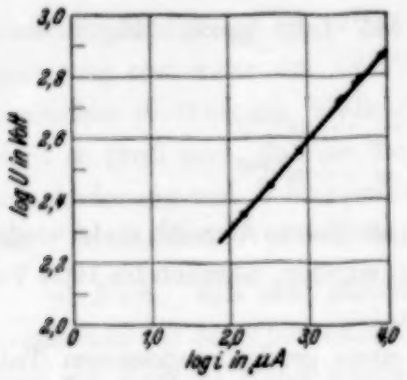


Fig. 7. Kurve I der Fig. 6 in bilogarithmischer Darstellung.

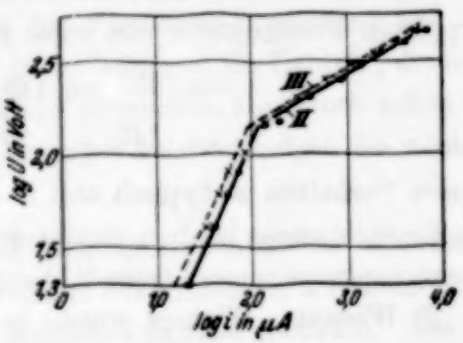


Fig. 8. Der untere Teil der Kurven II und III der Fig. 6 in bilogarithmischer Darstellung.

nicht verfolgt werden, weil sich dann die Ströme für eine Ablesung zu schnell änderten.

Wird dagegen die Spannung nach Verfahren 1. stufenweise verringert, so ergibt sich zwar anfangs die gleiche Kurve. Von etwa 600 Volt an beginnt dagegen der Strom nach dem Einstellen der Spannung alsbald zu steigen. Dieser Anstieg dauert verzögert über etwa 3 Minuten an. Wird der konstante Wert abgewartet, so folgt die Kurve II. Der Strom nimmt mit abnehmender Spannung nicht dauernd ab, sondern durchläuft ein Minimum, um auf ein Maximum zu steigen, das höher als der zur Formierungsspannung von 725 Volt gehörende Strom ist. Ganz die gleiche Kurve ergibt sich, wenn die Spannung stufenweise wieder gesteigert und bei jeder Spannung genügend lange gewartet wird. Dabei liegt das Maximum um so höher, je kürzere Zeit das Blech formiert war. Nach sehr langer Formierungsdauer nähert sich der obere Teil der Kurve mehr und mehr einer Horizontalen, als ob eine Art Sättigungsstrom vorläge. So ist Kurve III nach 46 Stunden aufgenommen. Es treten hier offenbar durch Ineinandergreifen von Gittergleiten und Raumladungsverschiebung bedingte, langsame,

aber durchaus reversible Änderungen des Strömungsmechanismus auf, die zur Folge haben, daß bei 500 Volt Spannung ein wesentlich größerer Strom zu fließen vermag als bei 725 Volt. Anzeichen dafür, daß der Vorgang des Gittergleitens, besonders bei Feldstärken, bei denen er gerade einzusetzen beginnt, sich mit großer Trägheit vollzieht, so daß die bei konstanter Spannung sich vollziehenden Änderungen Zeiten von der Größenordnung von Zehnern von Sekunden benötigen, finden sich auch an anderen Stellen. Bei derartig hohen Spannungen war das Elektrolysiergefäß ein Aluminiumtopf von 12 Liter Inhalt, der gleichzeitig als Kathode diente. Die enorme Wärmekapazität der 12 Liter hielt die Temperatur während der Formierung praktisch konstant.

Der untere Teil der Kurven II und III folgt gemäß Fig. 8 einem doppelten Potenzgesetz und zwar gilt:

$$\text{von } 450 \text{ bis } 140 \text{ Volt } j = \cdots u^{3{,}38},$$
$$\text{„ } 140 \text{ „ } 20 \text{ „ } j = \cdots u^{0{,}900}.$$

Dieses Verhalten ist typisch und findet sich in diesem Bereich stets wieder. Die Erscheinungen blieben, soweit sie verfolgt wurden, nämlich bis 1000 Volt Formierungsspannung, typisch die gleichen.

β) Wismut. Wismut wurde in Form einer großen gegossenen Tafel von 375 cm² Oberfläche benutzt. Der Elektrolyt war ebenfalls gesättigte Boraxlösung.

Seltsamerweise liegen hier die Verhältnisse umgekehrt wie beim Al. Bis 26 Volt Formierungsspannung gilt das Gesetz $j = a \cdot u^b$ in vollem Umfang über den ganzen Bereich der Kurve. Für höhere Formierungsspannung gilt es nur noch für den unteren Teil. So ergibt sich die Tabelle 6.

Tabelle 6.

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	δ mμ	a	A	b	Gültigkeitsbereich Volt
10,0	24,5	5,82	57,8	3690	2,36	3—10
16,0	68	9,94	36,6	3374	1,97	4—16
26,9	23	15,5	20,1	3429	1,87	3—25
40	8	20,04	20,9	3028	1,66	3—25
80	89	50,3	25,4	1406	1,024	4—30
163,4	29	95,45	16,6	1597	0,994	4—45

Nach der vorstehenden Tabelle sinkt die Potenz ganz regelmäßig mit steigender Formierungsspannung ab, bis sich bei 163,4 Volt Proportionalität zwischen Spannung und Strom ergibt. An die Stelle dieses Gesetzes tritt

dann umgekehrt wie bei Al gerade bei höheren Formierungsspannungen das andere:

$$j = a \cdot e^{b\,u} = a \cdot e^{B\,\mathfrak{E}}.$$

Tabelle 7.

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	$\mathfrak{E}$ Volt	a	b	B	Gültigkeitsbereich Volt
40	8	$1{,}99 \cdot 10^6$	589	0,0826	16,6	15—40
80	89	$1{,}59 \cdot 10^6$	241	0,0369	18,5	30—80
163,4	29	$1{,}70 \cdot 10^6$	331	0,0210	20,3	40—200

Hiernach steigt B etwas mit der Schichtdicke oder Formierungsspannung und zwar um 18,2%, wenn die Formierungsspannung auf den vierfachen Wert steigt. Vielleicht sind Raumladungen die Ursache, die noch nicht so groß sind, daß sie die e-Funktion umwerfen, aber doch schon für eine Änderung von B hinreichen. Zu Aussagen über a genügen die wenigen stark streuenden Werte nicht.

γ) *Niob.* Ein sehr schönes Stück Niobblech von 37 cm² Oberfläche verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Friederich (Osram-Ges.), dem wir auch an dieser Stelle dafür herzlichst danken möchten. Die Erscheinungen sind bei Niob ähnlich wie bei Bi, nur noch klarer ausgeprägt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 8.

1. $j = a \cdot u^b$.

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	δ mμ	a	A	b	Gültigkeitsbereich Volt
6	22	7,74	15,0	4,81	4,44	2—6
10	27	13,02	28,6	68,75	3,33	3—9

2. $j = a \cdot e^{b\,u} = a \cdot e^{B\,\mathfrak{E}}$.

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	$\mathfrak{E}$ 10^6 Volt/cm	a	b	B	Gültigkeitsbereich Volt
14	89	7,19	28,5	0,521	32,4	3—14
20	23	7,75	87,2	0,346	32,9	4—20
30	21	7,78	90,0	0,221	27,8	4—26
40	95	7,17	55,2	0,170	27,3	22—40
82	29	7,65	27,4	0,0725	27,8	6—65
				Mittel:	29,6	

Hier fällt es sehr schwer, als Ursache der Gültigkeit der e-Funktion Gittergleiten anzunehmen. Denn es müßte beispielsweise bei 82 Volt Formierungsspannung schon bei 6 Volt beginnen, während gerade zwischen 65 und 80 Volt, wo Gittergleiten zu erwarten ist, die Gleichung nicht mehr gilt, sondern der Strom größer wird, woraus doch wohl zu folgern ist, daß eben bei 65 Volt das Gittergleiten einsetzt.

Vielmehr haben wir hier offenbar eine durch die Formel $j = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}$ bedingte reine Elektronenströmung, d. h. eine vollständig von der Elektronenablösung an der Kathode, dem Elektrolyten und nicht von der Raumladung im Innern der Oxydschicht beherrschte Strömung vor uns, wobei sehr bemerkenswert ist, daß der Faktor B von der Schichtdicke und Formierungsspannung vollkommen unabhängig ist. Es kommt also nur auf die Feldstärke an, wie es das Gesetz der Elektronenablösung an der Kathode verlangt. Die Größe a schwankt infolge von Störungen durch Verunreinigungen usw. unregelmäßig. Davon abgesehen scheint sie konstant zu sein, was ebenfalls zu erwarten ist, wenn eine merkliche Elektronenvermehrung in der Schicht durch Stoß fehlt.

δ) *Tantal.* Blechgröße 445,6 cm². Das Tantal ähnelt dem Niob durchaus.

Tabelle 9.

1. $j = a \cdot u^b$.

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	δ mμ	a	A	b	Gültigkeitsbereich Volt
6	69	5,64	1,3	0,078	4,66	2—6
12	31	11,08	0,18	0,274	4,07	3—9
25	28	23,05	0,113	0,137	2,98	4—14
46	140	44	0,0355	0,947	2,22	6—18
106	120	100,8	0,0085	0,829	1,98	20—45

2. $j = a \cdot e^{bu} = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}$.

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	a	b	B	Gültigkeitsbereich Volt
12	31	9,1	0,508	5,59	8—12
25	28	5,1	0,291	6,70	7—25
46	140	4,3	0,131	5,74	13—32
106	288	0,83	0,0609	6,21	20—78
154	144	7,5	0,0378	5,45	20—145
204	100	106	0,0154	(2,97)	40—190
				Mittel: 5,94	

Auch hier zeigt sich deutlich, daß die e-Funktion nicht durch Gitterverschiebung hervorgerufen ist. Beispielsweise lassen sich bei 46 Volt Formierungsspannung deutlich drei Gebiete unterscheiden, nämlich:

1. Von 6 bis 18 Volt $j = 0{,}0355 \cdot u^{2{,}22}$, Elektronenstrom.
2. Von 13 bis 32 Volt $j = 4{,}3\, e^{0{,}131 \cdot u}$, Elektronenstrom.
3. Von 32 bis 62 [1]) Volt $j = 0{,}208 \cdot e^{0{,}228 \cdot u}$, Ionen- + Elektronenstrom.

Hier zeigt sich die bei 32 Volt einsetzende Gitterverschiebung deutlich an der unstetigen Vergrößerung des Exponenten von 0,131 auf 0,228.

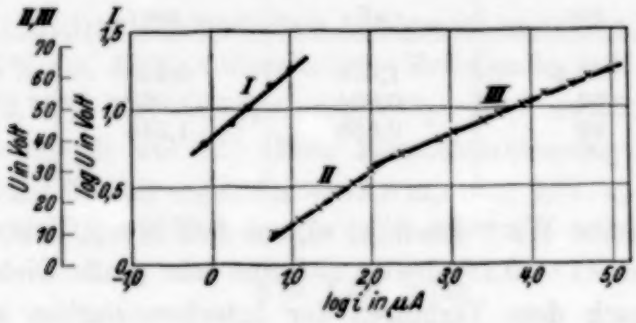


Fig. 9.
Stromspannungskurven von Tantal nach 140 stündiger Formierung mit 46 Volt. $\vartheta = 17{,}8^0$ C. Oberfläche 446 cm².
I. von 6 bis 18 Volt, $j = 0{,}0355 \cdot U^{2{,}22}$. II. von 13 bis 32 Volt, $j = 4{,}3 \cdot e^{0{,}131 \cdot U}$.
III. von 32 bis 62 Volt, $j = 0{,}208 \cdot e^{0{,}228 \cdot U}$.

Fig. 9 zeigt die zugehörigen Kurven. Bei einer Formierungsspannung von 320 Volt ergab sich die U/J-Kurve der Fig. 10. Sie war begleitet von starken Nachwirkungserscheinungen, d. h. dauernden Strom- und Spannungsänderungen beim Einstellen einer neuen Spannung. Diese Kurve läßt sich nicht mehr durch eine einfache Formel darstellen. Bereits die Formierung bei 204 Volt scheint nicht mehr normal zu verlaufen. Die Größe a hat einen extremen Wert angenommen und B ist plötzlich viel zu klein. Es beginnen hier also bereits die Formierungsstörungen.

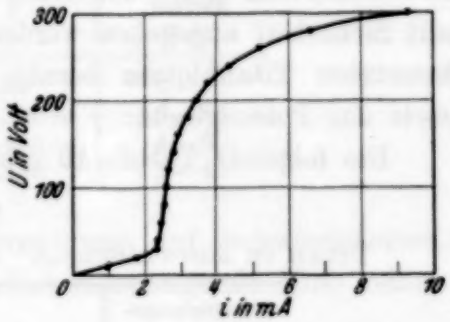


Fig. 10.
Stromspannungskurve von Tantal nach 29 stündiger Formierung mit 320 Volt. $\vartheta = 25^0$ C. Oberfläche 446 cm².

ε) *Titan.* Daß Titan elektrolytische Ventilwirkung zeigt, ist, abgesehen von einer kurzen Notiz von W. G. Burgers, A. Claassen und J. Zer-

[1]) Also über die Formierungsspannung hinausgegangen.

nike[1]) neu. Es sei deshalb hier darüber etwas allgemeiner berichtet. Zur Verfügung stand ein von der Firma Riedel und de Haen A.-G. bezogener, regulusartiger Titanklotz von 100 g Gewicht mit einer Oberfläche, die leider anscheinend infolge Entweichens von Gasblasen während des Schmelzprozesses mit Löchern durchsetzt und deshalb nicht sehr genau bestimmbar war. Als Elektrolyt diente Boraxlösung.

Die Messung der elektrostatischen Kapazität ergab bei 20° C folgendes:

Formierungsspannung Volt	Formierungsdauer Std.	C pro cm² μF	$\frac{\delta}{\varepsilon}$ mμ	$\frac{\delta}{\varepsilon}$ pro Volt mμ/Volt
20,4	36,5	1,411	0,628	0,0308
30,4	66	0,834	1,063	0,0350
41,0	92	0,658	1,345	0,0328
				Mittel: 0,0329

Der extrem kleine Wert des $\delta/(\varepsilon \cdot u)$ von 0,0329 mμ/Volt (zum Vergleich $\delta/(\varepsilon \cdot u)$ von Al = 0,15) deutet auf eine sehr große Dielektrizitätskonstante. Sie nach dem Verfahren der Interferenzfarben zu messen, gelang leider nicht. Die Farben verblaßten schon bei 30 Volt. Im Landolt-Börnstein findet sich für das aus TiO_2 bestehende Mineral Rutil $\varepsilon \perp 89$, $\varepsilon \parallel 173$, ε Pulver 110, für Brookit $\varepsilon_a = 78$. Nach den Untersuchungen von Burgers, Claassen und Zernike (l. c.) liegt aber das TiO_2 hier in der Anatasstruktur vor, für die leider keine Dielektrizitätskonstante bekannt ist. Infolgedessen sind weitere Rechnungen zur Zeit noch nicht durchführbar. Der Reststrom bleibt bei Titan ganz erstaunlich groß. Doch kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, ob das nicht auf Verunreinigungen des benutzten Titanklotzes beruht. Für die Strom-Spannungskurven gilt stets das Potenzgesetz: $j = a \cdot u^b$.

Die folgende Tabelle 10 gibt die Konstanten.

Tabelle 10.

Titan in Boraxlösung. $\vartheta = 20°$ C. $j = a \cdot u^b$, mμ Amp./cm².

Formierungsspannung Volt	a	b	Gültigkeitsbereich Volt
10,2	333	2,747	2—10
20,0	619	2,334	4,5—20
30,0	1293	1,942	3—30
40,5	1831	1,772	4—40
60,0	1057	1,730	8—46
80,0	828	1,710	4—36

[1]) J. Zernike, ZS. f. Phys. **73**, 593, 1932.

Die Tabelle zeigt, daß oberhalb von 40 Volt entweder die Formierung zum Stillstand kommt, oder ein anderes Gesetz zu gelten beginnt. Die Ventilwirkung des Titans ist auch gegenüber Wechselstrom vorhanden. Sobald es gelingt, reines Titan zu erhalten, sollen diese interessanten Erscheinungen weiter untersucht werden.

ζ) *Cer.* Daß Cer elektrolytische Ventilwirkung zeigt, ist neu. Ein Stück Cer von 31 cm^2 und 10 g Gewicht wurde uns freundlicherweise von den Treibacher Chemischen Werken, Treibach (Kärnten) für diese Versuche überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten. Nach einer von Robert Müller[1]) mitgeteilten Analyse ist es nicht völlig rein, sondern enthält 92,6% Ce, 4,8% andere seltene Erdmetalle, 0,31% Fe, 0,18% Si, 0,14% Ca, 0,12% Mg, 1,85% C, O_2, CO_2. In Boraxlösung formiert sich Ce etwa so schnell wie Al. Eine Kapazitätsmessung nach 30stündiger Formierung mit 30 Volt ergab $\delta/\varepsilon = 18{,}8$ mμ oder $\delta/(\varepsilon \cdot u) = 0{,}627$ mμ/Volt. Für ε von CeO_2 findet sich in der Literatur[2]) der Wert 7,0, woraus sich

$$\delta = 4{,}39 \cdot u \text{ m}\mu$$

ergeben würde, entsprechend einer Feldstärke von $2{,}27 \cdot 10^6$ Volt/cm. Auch hier gilt bis 40 Volt das Potenzgesetz. Die folgende Tabelle 11 gibt die einzelnen Werte.

Tabelle 11. Cer in Boraxlösung. $\vartheta = 20^0$ C.
$j = a \cdot u^b$ mμ Amp./cm^2.

Formierungsspannung Volt	a	b	Gültigkeitsbereich Volt
10	2093	1,69	4—10
20	1247	1,530	3—20
30	2045	1,423	4—30
40	2158	1,316	2—40

Oberhalb von 40 Volt stieß die Formierung auf Schwierigkeiten. Auch Cer bedarf noch der gründlicheren Untersuchung mit Hilfe reinen Materials.

η) *Wolfram.* Die Aufnahme der U/J-Kurve ergab bei Wolfram keine klaren Verhältnisse, was wohl zum guten Teil daran liegt, daß sich Wolfram leicht im Elektrolyten löst, sobald die Spannung verringert wird. Es wurde deshalb nicht näher untersucht.

---

[1]) Robert Müller, ZS. f. Elektrochem. **40**, 126, 1934. — [2]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 78, 1932.

VI. Reststrom und Formierungsdauer.

Wird ein Ventilmetall an eine konstante Formierungsspannung gelegt, so nimmt der Strom immer langsamer ab und wird schließlich, nach Wochen, konstant. Es liegt die Annahme nahe, daß das der Fall ist, wenn die Feldstärke infolge zunehmender Schichtdicke in der Schicht so gering geworden ist, daß gerade das Gittergleiten vollständig aufgehört hat. Der konstantgewordene Strom wäre dann gerade der reine Elektronenstrom bei der kritischen Gitterfeldstärke. Und da nach den Kapazitätsmessungen diese kritische Gitterfeldstärke von der Formierungsspannung unabhängig (die kritische Schichtdicke der Formierungsspannung proportional) ist, so wäre die Messung dieses Reststromes ein Mittel, die Zunahme der Elektronenströmung bei gegebener Feldstärke mit zunehmender Schichtdicke zu ermitteln, d. h. festzustellen, wieweit eine Elektronenvermehrung durch Elektronenstoß im Innern der Schicht eine Rolle spielt.

Leider steht diesen Versuchen erstens die lange Versuchsdauer und zweitens die ganz außerordentliche Empfindlichkeit des Reststromes gegen die geringsten Verunreinigungen entgegen. Es ist möglich, daß bereits die in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure bei wochenlanger Versuchsdauer ausreicht, bei Al eine gewisse Löslichkeit hervorzurufen, die zu großen Reststrom zur Folge hat. Handelt es sich andererseits um Verunreinigungen, die ganz langsam verbraucht werden, so nimmt der zunächst durch Gittergleiten infolge Löslichkeit bedingte Reststrom dementsprechend immer weiter ab und es kann Monate dauern, ehe er konstant wird. Infolgedessen geben die folgenden Zahlenwerte nur einen rohen Anhalt.

Tabelle 12. Aluminium in Boraxlösung.
$\vartheta = 20^0$ C.

Formierungsspannung Volt	Einschaltdauer bis zum Konstantwerden des Stromes Std.	Strom $\cdot 10^{-6}$ Amp./cm^2
10	558	0,089
20	558	0,587
40	556	0,918
80	556	1,02
160	425	1,087
400	277	14,10

Dieser Reststrom steht in enger Beziehung zur Größe A der Tabelle 5. Genau wie diese nimmt er bis etwa 40 Volt schnell zu, bleibt dann bis etwa 300 Volt konstant und steigt dann wieder krättig an. Ebenso wie die Größe A ist er ein Zeichen für die Vermehrung der Elektronen durch Stoßvorgänge im Innern der Schicht oberhalb von 14 Volt.

VII. Formierungsvorgänge.

Nach Abschnitt V ist bei Al bei kleinen Formierungsspannungen unterhalb von 14 Volt, solange die e-Funktion gilt, der Elektronenstrom sehr klein, um dann auf einen wesentlich größeren, offenbar durch Stoßvermehrung bedingten Wert anzusteigen, der bis etwa 400 Volt konstant bleibt, um dann wieder zuzunehmen. Daraus folgt, daß wenn die Feldstärke so groß gewählt wird, daß Gittergleiten einsetzt, d. h. daß Al sich formiert, ebenfalls bis 14 Volt der Elektronenstrom ein wesentlich geringerer Bruchteil des Gesamtstromes sein muß als bei Spannungen oberhalb von etwa 20 Volt. D. h. die Formierungsgeschwindigkeit muß bis 14 Volt wesentlich größer sein als oberhalb von 20 Volt, dann zunächst konstant bleiben und oberhalb von 400 Volt weiter abnehmen. Die Versuche bestätigen das durchaus. So ergab sich beispielsweise bei einer Stromdichte von nur 0,01 mA/cm² und Zimmertemperatur die Formierungskurve der Fig. 11. Sie zeigt, daß bis 14 Volt die Formierungsgeschwindigkeit groß ist und 88% der maximal möglichen (reiner Ionenstrom) beträgt und dann oberhalb von 14 Volt auf 22,8% sinkt.

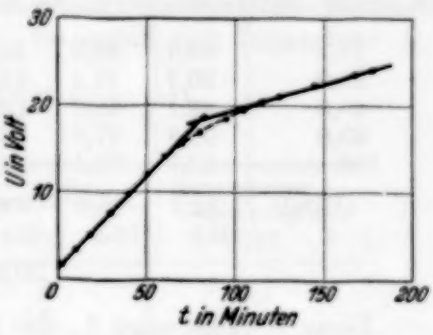


Fig. 11.
Formierungskurve von Aluminium.
$\vartheta = 20°$ C. Stromdichte = 0,01 mA/cm².

Eine andere Aufnahme bei 0,5 mA/cm² ergab bis 26 Volt 82%, von 20 bis 80 Volt 44%, darauf eine langsame Zunahme bis auf 62% bis 400 Volt und darüber hinaus eine Abnahme auf 43%, ohne daß Funkenspiel einsetzte, das naturgemäß die Formierungsgeschwindigkeit weiter verringert.

Demgegenüber zeigt Ta eine von der Formierungsspannung unabhängige konstante Formierungsgeschwindigkeit[1]). Bei ihm ist keine wesentliche Elektronenvermehrung durch Stoß in der Schicht vorhanden. Deshalb leuchtet Tantal bei der Formierung auch außerordentlich viel schwächer als Aluminium.

VIII. Kurzschlußversuche.

Das Gesetz $j = a \cdot u^b$ deutet darauf hin, daß bei Al der Strom raumladungsbegrenzt ist. Dann muß sich die Raumladung auch nachweisen lassen. Dieses geschieht zunächst folgendermaßen: Eine an der Formierungsspannung liegende Al-Anode wird zur Zeit $t = 0$ über einen Schalter kurzgeschlossen. Etwa 1 Sekunde darauf, nachdem der starke kapazitive Ent-

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932.

ladungsstrom erloschen ist, wird durch Öffnen des Schalters ein dem Schalter parallel gelegter Strommesser in den Kurzschlußkreis geschaltet. Dieser zeigt dann einen durch Raumladung hervorgerufenen Entladungsstrom an, dessen Verlauf in Tabelle 8 wiedergegeben ist.

Tabelle 13. Aluminium in Boraxlösung.

j mμ A/cm². $\vartheta = 18°$ C.

Formierungsspannung Volt	5 sec · 10^{-9} Amp.	10 sec · 10^{-9} Amp.	20 sec · 10^{-9} Amp.	40 sec · 10^{-9} Amp.	80 sec · 10^{-9} Amp.	120 sec · 10^{-9} Amp.	480 sec · 10^{-9} Amp.	720 sec · 10^{-9} Amp.	1800 sec · 10^{-9} Amp.
11,7	50,7	22,8	10,6	5,3	2,9	2,0	—	—	0,19
20,8	50,7	25,4	12,7	6,2	3,1	2,0	—	0,36	0,16
40,0	47,1	22,8	10,4	5,5	2,8	—	—	0,36	0,16
80,0	60,8	27,9	13,2	6,5	3,3	2,3	0,55	0,35	0,13
150	50,7	26.1	15,9	6,8	3,3	2,1	0,56	0,38	0,15
Mittel:	52,2	25,0	12,6	6,1	3,1	2,1	0,55	0,35	0,16
$j \cdot t$	261	350	252	244	248	252	264	252	288

Mittel: $j \cdot t = 257$.

Diese Tabelle zeigt 1., der Entladungsstrom ist von der Höhe der Formierungsspannung, also auch der Dicke der Schicht unabhängig. 2. Er nimmt streng proportional $1/t$ ab. $j \cdot t = $ Const. Mit der Temperatur steigt $j \cdot t$ etwas an, wie die Tabelle 14 zeigt.

Tabelle 14. Aluminium in Boraxlösung.

ϑ °C	$j \cdot t$ mμ A/cm²
22	189
18	257
38	298

Ganz analoge Erscheinungen zeigten sich bei Tantal, wie die Tabelle 15 zeigt.

Tabelle 15. Tantal in Boraxlösung, formiert bis 106 Volt.

$\vartheta = 18°$ C.

t sec:	5	10	20	40	80	160	320
j mμ A/cm²	72,0	31,5	15,7	7,42	4,07	1,975	1,023
$j \cdot t$	360	315	314	296,8	325,6	316	327

Mittel: $j \cdot t = 322$.

Das Produkt $j \cdot t$ ist hier ebenso konstant wie bei Al und hat sogar einen etwas größeren Wert, obwohl wir uns bei 106 Volt Formierungsspannung im Bereich der e-Funktion befinden.

Da nach Abschnitt VII im Tantal keine wesentliche Elektronenvermehrung durch Stoßvorgänge stattfindet, müssen die Raumladungen im Tantal eine andere Ursache und andere Wirkung haben als im Aluminium. Um über die obwaltenden Spannungen ein Urteil zu gewinnen, wurde bei Al folgendermaßen verfahren: Eine bis zu einer gegebenen Spannung formierte Zelle wurde eine bestimmte Zeit lang, z. B. 5 sec lang, kurzgeschlossen und dann an ein gut isolierendes, elektrostatisches Voltmeter gelegt. Die Spannung kehrte dann im Laufe von Sekunden wieder, erreichte ein Maximum und klang langsam ab. Das Maximum wurde als Funktion der Kurzschlußdauer gemessen. So ergab sich folgendes:

Tabelle 16. Al bis 220 Volt formiert.
$\vartheta = 20^0$ C.

Kurzschlußdauer sec	Wiederkehrende Spannung u Volt	Kurzschlußdauer sec	Wiederkehrende Spannung u Volt
0,1	32	8	8,7
1	14,8	16	6,8
2	13,8	32	5,0
4	11,1		

Diese Versuche entkräften den Einwand, daß es sich bei den Kurzschlußströmen der Tabelle 15 vielleicht lediglich um Entladungsstrom der durch Formierung polarisierten Elektrolytzelle gehandelt habe.

Eine Berechnung der Raumladungen mit Hilfe derartiger Versuche kann erst dann begonnen werden, wenn die Verteilung der Raumladungsdichte im Innern der Oxydschicht durch die Theorie gegeben ist. Denn die Raumladung gleicht sich beim Kurzschluß sowohl direkt durch das Innere der Schicht hindurch, als auch indirekt über den Kurzschlußweg aus. Nur der letzte Teil ist der Messung zugänglich.

IX. Einfluß der Temperatur.

Wird ein Ventilmetall so lange formiert, daß sich die Stromstärke während der Dauer eines Versuchs nicht mehr merklich zeitlich ändert und dann bei konstanter Spannung, Formierungsspannung oder geringerer Spannung, die Temperatur der Zelle geändert, so ändert sich der Strom mit der Temperatur nach der e-Funktion:

$$\log j = a + bT.$$

Die folgende Tabelle gibt die Konstanten der Gleichung für die verschiedenen Metalle. Fig. 12 zeigt, in welchem Maße die Gleichung erfüllt ist.

Tabelle 17.

Metall	Formierungsspannung Volt	Meßspannung Volt	a	b
Al	300	200,0	— 2,869	0,0236
Ta	150	50,0	— 5,21	0,0243
Bi	80	80,0	— 5,40	0,0319
Nb	20,5	20,5	+ 0,29	0,0163
Ti	14,0	14,0	— 1,30	0,0237
C	40,0	40,0	— 6,52	0,0345

X. *Einige theoretische Überlegungen.*

Eine vollständige Theorie des Mechanismus der Elektronenströmung in Isolatoren zu geben, möchten wir den berufenen Theoretikern überlassen. Im folgenden sollen nur einige Hinweise gegeben werden.

1. Das Gittergleiten hat man sich wohl so vorzustellen, daß sich jeweils nur diejenigen Ionen weiterbewegen, die bei der Maxwellschen Verteilung

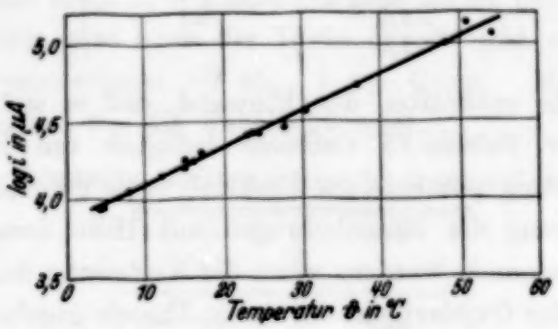


Fig. 12.
Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur bei Aluminium.
Formierungsspannung 300 Volt. Zellenspannung 200 Volt. Oberfläche 2200 cm².

der Wärmeenergie gerade die größte Energie erhalten haben, die kombiniert mit der treibenden elektrischen Feldstärke zu einem Platzwechsel ausreicht. Dann muß das Gittergleiten, das ist der Ionenstrom, erstens bei konstanter Temperatur nach einer e-Funktion der Feldstärke zunehmen. Soweit Vorversuche darüber angestellt sind, ist das der Fall. (Sorgfältige Versuche in dieser Richtung sind begonnen.) Zweitens muß es bei konstanter Feldstärke mit der Temperatur nach einer e-Funktion zunehmen oder diejenige Feldstärke, bei der das Gittergleiten gerade merklich zu werden (einen bestimmten Wert zu erreichen) beginnt, muß mit zunehmender Temperatur nach einer e-Funktion abnehmen oder der reziproke Wert der Feldstärke, die Schichtdicke, bei gegebener Spannung nach einer e-Funktion zunehmen. Daß das der Fall ist, wird durch eine zur Zeit im Druck befindliche Ver-

öffentlichung von Horst Grünert in dem weiten Temperaturbereich von 0 bis 400° C belegt.

Weiter folgt daraus, daß erstens mit abnehmender Feldstärke das Gittergleiten und damit der Ionenstrom nach einer e-Funktion gegen Null konvergiert, daß bei konstanter Formierungsspannung die Feldstärke und Schichtdicke asymptotisch einem erst nach recht langer Zeit hinreichend angenäherten Endzustand zustreben und zweitens bei sehr geringem Gittergleiten in Verbindung mit der Wirkung der in der Schicht aufgespeicherten, der jeweiligen Stromstärke entsprechenden Elektronenraumladungen nach einer Änderung der Feldstärke geraume Zeit vergeht, bis das System sich auf den neuen Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Daher die langsamen, Minuten dauernden Änderungen des Stromes nach einer plötzlichen Spannungsänderung.

Solange das Gitter überhaupt gleitet, muß es in seiner ganzen Dicke überall gleich schnell gleiten, da sonst Anhäufungen von Ionen eines Vorzeichens an Stellen geringerer Gleitgeschwindigkeit auftreten würden. Es muß also durch die ganze Schichtdicke hindurch die Feldstärke konstant sein. Sind also in der Oxydschicht infolge von Elektronen, die von der Kathode her eingewandert sind, Raumladungen entstanden, die die Feldstärke ändern würden, so müssen diese Feldstärkeänderungen durch eine zusätzliche Gitterverschiebung an den betreffenden Stellen (Gitterpolarisation) wieder ausgeglichen werden, so daß die Summe aus Raumladungsfeldstärke und Gitterpolarisationsfeldstärke überall den gleichen Wert hat.

2. Fließt bei Feldstärken, bei denen das Gittergleiten unmerklich geworden ist, praktisch reiner Elektronenstrom, so braucht das obige Gesetz der konstanten Feldstärke nicht mehr zu gelten. Die Feldstärke kann durch die Raumladung ungleichförmig, beispielsweise an der Kathode größer oder kleiner werden als ihr Durchschnitt und damit die Elektronenablösung an der Kathode begünstigt oder erschwert werden. Bedingung ist nur noch, daß die Feldstärke nirgends den Betrag erreicht, bei dem das Gittergleiten merklich wird, da in diesem Fall sogleich die Gitterpolarisation die Feldstärke wieder senkt.

Bei einer raumladungsbegrenzten Strömung gilt die Gleichung $j = C \cdot U^{3/2}$ im Vakuum. Schon für dichte Gase tritt an die Stelle des Exponenten $^3/_2$ der Wert 2. Es wird Aufgabe der Theorie sein, darzulegen, weshalb bei raumladungsbegrenztem Elektronenstrom in den Oxydschichten der Exponent der Raumladungsgleichung alle möglichen Werte von reichlich 4 bis hinab zu 1 annehmen kann, während die Beziehung $j = a \cdot u^b$ stets erfüllt ist.

3. Es liegt nahe, das Gesetz zu erwarten: Wenn Raumladungen keine Rolle spielen, gilt die e-Funktion:

$$j = a \cdot e^{b \cdot u},$$

bei Vorhandensein von Raumladungen jedoch:

$$j = a \cdot u^b.$$

Leider zeigen die Versuche, daß das nicht der Fall ist. In der Oxydschicht des Tantals befinden sich bei Formierungsspannungen, bei denen die e-Funktion streng erfüllt ist, mindestens so große Raumladungen wie bei Al, bei dem die Potenzfunktion gilt. Vielleicht hilft hier die Annahme weiter, daß die Raumladungsverteilung in beiden Fällen prinzipiell verschieden ist. Denkbar erscheint es beispielsweise, daß bei Al_2O_3 die vom Sauerstoff aufgenommenen Valenzelektronen so fest gebunden sind, daß sie sich an der Stromleitung unter keinen Umständen beteiligen und die Elektronenstromleitung vollkommen auf die von der Kathode herrührenden oder durch Elektronenstoß befreiten Elektronen angewiesen ist. Daß dagegen bei Ta_2O_5 usw. die entsprechenden Valenzelektronen loser gebunden sind, so daß sie bei hohen Feldstärken ebenfalls zu wandern vermögen. In diesem Fall würden dann immer diejenigen zur Wanderung befähigt sein, die bei der Maxwellschen Energieverteilung gerade einen besonders großen Energieinhalt haben, so daß das hinzutretende große elektrische Feld sie zu bewegen vermag. Dann würde diese Wanderung und damit die Stromstärke ebenso durch eine e-Funktion bedingt sein, wie das Gittergleiten bei noch größerer Feldstärke. (Daß die Elektronenstromstärke bei konstanter Feldstärke eine e-Funktion der Temperatur ist, wurde festgestellt.)

Beim Hinabgehen auf sehr kleine Feldstärken müßten dann die raumladungsbegrenzten Ströme überwiegen, weil die Feldstärke zur Weiterbewegung der Valenzelektronen nicht mehr ausreicht. Die Versuche an Ta, Bi, Nb haben gezeigt, daß ein derartiges Verhalten in der Tat vorliegt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung einer Anzahl für die Versuche unerläßlicher Präzisionsinstrumente zu großem Dank verpflichtet.

Über die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzkristalles.

Von **M. N. Podaschewsky** in Odessa.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934.)

Es wurde die Einwirkung der plastischen Deformation auf den primären inneren Photostrom in röntgenisierten Steinsalzkristallen zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze derselben angewandt. Es wurde die Anordnung zur vergleichenden Bestimmung der Elastizitätsgrenze mittels der photoelektrischen, optischen und röntgenographischen Methoden bearbeitet. Es wurde die Deformation des einseitigen Zuges und der Biegung untersucht. Es wurde eine beträchtliche Empfindlichkeit der photoelektrischen Methode festgestellt — die Elastizitätsgrenze gut getemperter Kristalle bei Zimmertemperatur ist dem Nullwerte nahe (~ 2 g/mm^2). Die bei diesen drei Methoden zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze beobachteten Erscheinungen werden durch wesentlich verschiedene Deformationsmechanismen bedingt. Die Elastizitätsgrenze des Monokristalls ist keine Materialkonstante, sondern hängt sowohl von der Methode und ihrer Empfindlichkeit, als auch von den individuellen Eigenschaften des Präparates ab.

§ 1. In früheren Arbeiten des Verfassers[1]) wurde darauf hingewiesen, daß die plastische Deformation des röntgenisierten Steinsalzes von einer Verminderung der Photoleitfähigkeit begleitet wird, welche von der Größe der Belastung und der Zeit ihrer Wirkung abhängt. Diese Erscheinung ist in vorliegender Arbeit zur Bestimmung der NaCl-Elastizitätsgrenze ausgenutzt und die neue Methode zur Untersuchung der Deformationen wurde mit den bisher angewandten röntgenographischen und optischen Methoden verglichen. Es wurde eine Reihe systematischer Versuche mit Deformationen bei einseitigem Zuge und Biegung ausgeführt.

§ 2. Alle Versuche wurden an Kristallen aus der Lagerstätte in Bachmut (UdSSR.) unternommen, und aus ihnen wurden durch Abspaltung prismatische Stäbchen von erforderlicher Größe zubereitet. Letztere wurden keiner weiteren mechanischen Bearbeitung unterworfen. Innere Spannungen und Unhomogenität wurden durch sorgfältige Temperung bei 650° C innerhalb 8 bis 36 Stunden mit nachfolgender langsamer Abkühlung beseitigt. Die Temperung wurde optisch im polarisierten Lichte geprüft. Bei den Versuchen wurden ausschließlich optisch vollkommene Kristalle benutzt. Nach der Temperung wurden die zu den photoelektrischen Messungen notwendigen Elektroden und der Schutzring durch Vakuum-

[1]) M. N. Podaschewsky, Naturwissensch. **16**, 653, 1928; ZS. f. Phys. **56**, 368, 1929; **65**, 799, 1930; Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 234, 1932.

silberverdampfung auf die Kristalle aufgebracht. Die auf solche Weise vorbereiteten Präparate wurden zur Untersuchung in die Anordnung angeführt.

Die erste Versuchsserie wurde der vergleichenden Bestimmung der Elastizitätsgrenze mittels der photoelektrischen, der optischen und der röntgenographischen Methode gewidmet. Eine besonders für diese Versuche konstruierte Anordnung ergab die Möglichkeit, die Messungen mittels aller dreier Methoden an demselben Präparate durchzuführen (Fig. 1). Zu den Versuchen mit Zugspannung wurden prismatische Stäbchen $\sim 5\times5\times60\,mm^3$ in die Patronen der kardanischen Doppelgelenke, wie sie I. W. Obreimow und L. W. Schubnikow früher bei ihren Untersuchungen verwendet hatten, mittels Picein eingekittet[1]). Diese Gelenke sicherten eine vollständig gleichmäßige Belastung und das Fehlen des Biegungsmomentes. Die Belastung wurde durch eine besondere mechanische Vorrichtung mit einer ohne jegliche Stöße arbeitenden Arretierung vollzogen.

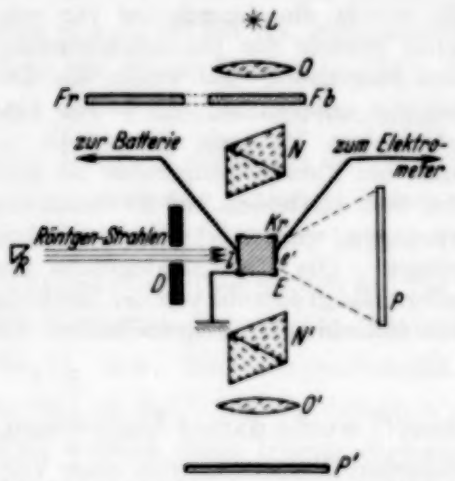


Fig. 1. Versuchsanordnung. *L* Punktlichtquelle von 1000 W. *O* Beleuchtungskondenser. *Fr* rotes Filter. *Fb* blaues Filter. *N* Polarisator. *N'* Analysator. *O'* photographisches Objektiv. *P'* photographische Platte. *R* Antikatode der Röntgenröhre. *B* Diaphragmen. *P* Röntgenfilm. *Kr* der zu untersuchende Kristall (Querschnitt durch die Elektroden *ee'*). *E* Schutzring. Die kardanischen Gelenke sind nicht dargestellt.

Die zu untersuchenden Kristalle wurden innerhalb einer hermetischen Kammer mit Trockensubstanz (Na) eingeführt. In der Mitte des Kristalls wurden auf entgegengesetzten Kanten Elektroden (*ee'*) mit einem Flächeninhalt von einigen mm^2 angebracht. Die photoelektrischen Messungen wurden mit Hilfe eines Lutzschen Saitenelektrometers, nach dem früher beschriebenen Schema[2]), das eine Genauigkeit der Messung des Photostroms auf ungefähr 1% sichert, ausgeführt. Normal zu den Kanten des Kristalls (100) wurde durch die Elektroden ein schmales Büschel weißer, mittels entsprechender Diaphragmen *D*, ausgeschiedener Röntgenstrahlen einer Colidge-Röhre hindurchgelassen. Dies Büschel diente sowohl zur Lichtsensibilisierung des zwischen den Elektroden gelegenen Kristallteiles, als auch zur Herstellung des Laueschen Röntgenogramms. Durch die zwei

[1]) I. W. Obreimow u. L. W. Schubnikow, ZS. f. Phys. **41**, 917, 1927. — [2]) M. N. Podaschewsky, ebenda **56**, 362, 1929.

anderen Kanten wurde der Kristall in senkrechter Richtung einer Untersuchung im polarisierten Lichte unterworfen mit Hilfe von Nicolschen Prismen (NN′) und einem Beleuchtungssystem L mit einer Projektions-Osramlampe von 1000 Watt, die mit Schottschen Lichtfiltern versehen war; einem roten (RG 2) für optische Untersuchungen, und einem blauen (BG 7) für Photostrommessungen. Die Beobachtungen wurden wie folgt ausgeführt: Der in der Kammer befestigte Kristall wurde zunächst sorgfältig optisch (visuell und photographisch) untersucht und sein Laue-Diagramm hergestellt. Danach wurde er einer allmählich steigernden Belastung unterworfen. Jede Belastung wirkte innerhalb 5 bis 30 Minuten, und nach jeder Vergrößerung der Belastung wurden Photostrommessungen ausgeführt. Nach dem Auftreten der ersten Senkung des Photostromes wurde der Kristall aufs neue optisch und röntgenographisch untersucht. Dann wurde die deformierende Kraft vergrößert und die weiteren Beobachtungen analog fortgesetzt.

§ 3. Im ganzen wurden 15 Präparate untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

Die ersten Senkungen des Photostromes in der Größe von 15 bis 50% wurden bei Schubspannungen von 6 bis 13 g/mm² beobachtet, wobei im Polarisationsbilde und auch in den Röntgenogrammen keine Veränderungen festgestellt wurden. Die ersten Verschiebungen längs der Gleitflächen (110) entstehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Obreimow und Schubnikow bei Belastungen von 60 bis 80 g/mm², während Veränderungen in den Röntgenogrammen (Verschwemmungen der Flecken) erst bei Grenzbelastungen nahe der Festigkeitsgrenze, und zwar nicht in allen Fällen, beobachtet wurden. Ein typisches Beispiel der photoelektrischen Messung ist in Fig. 2 angeführt. Hier wird der Kristall der Wirkung einer beständigen Schubspannung von 2,6 g/mm² unterworfen, die durch das Gewicht des unteren kardanischen Gelenkes bedingt wird. Das Abfallen der Kurve wird durch die Entfärbung bedingt. Eine Belastung von 5,9 g/mm² zeigt keine Wirkung auf den Photostrom, während 9,3 g/mm² einen Abfall des Photo-

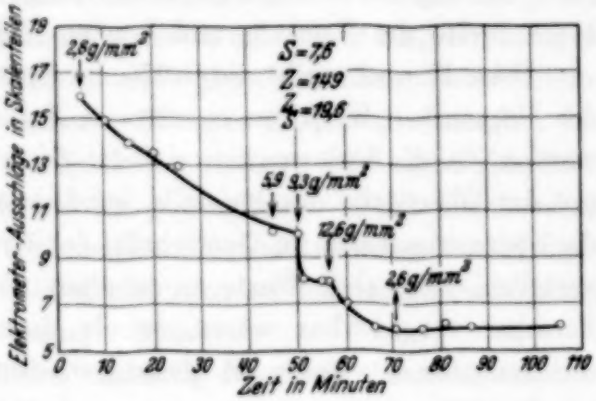


Fig. 2.

stromes hervorruft. Weitere Vergrößerungen der Belastung ergeben neue Sprünge des Photostromes. Als Elastizitätsgrenze nahmen wir das Mittel aus der Belastung, bei welcher der Sprung des Photostromes eintrat und der vorhergehenden, die keinen Effekt gab.

Da die Empfindlichkeit unserer Methode so groß war, daß schon das Gewicht des unteren kardanischen Gelenkes eine plastische Deformation hervorrufen konnte, wurde eine zweite Serie von Versuchen mit einer Biegungsdeformation unternommen, wo von jeglicher nebensächlicher Belastung des Kristalles abgesehen werden konnte.

§ 4. Dünne prismatische Steinsalzstäbchen, die, wie im ersten Falle vorbearbeitet waren, stützten sich mit ihren Enden auf die Kanten zweier parallel angebrachten Strahlprismen einer entsprechenden Vorrichtung. Auf die mittleren Teile der horizontalen Kanten waren Elektroden angebracht. Der Kristall wurde durch die zwei anderen Kanten (die vertikalen) einer Röntgenisation unterworfen. Die Biegungsdeformation wurde durch eine seidene, über die Mitte des Stäbchens hinübergeworfene Doppelschlinge bewerkstelligt. Zu den Messungen des Photostromes wurde letzterer längs seiner Achse ähnlich wie oben beleuchtet. Die Elastizitätsgrenze S und die Festigkeitsgrenze Z wurden nach der üblichen Formel berechnet:

$$S = \frac{3PL}{2bh^2},$$

wo P die biegende Kraft, L die Entfernung zwischen den Kanten der Prismen, b die Breite des Kristalls und h seine Höhe bedeuten.

Diese Formel ergibt die Größe der Spannung in den äußeren Schichten des Präparats. Sie kann in unserem Fall nicht ohne weiteres angewandt werden, da die Deformation auf die Zentren des Photoeffektes nicht nur auf der Oberfläche des Kristalls, sondern auch im Innern wirkt, während die Spannungen sich im Querschnitt des Kristalls nach dem linearen Gesetz verteilen. Um aber Werte zu erhalten, die mit den Ergebnissen anderer Forscher vergleichbar wären, wurde diese Formel dennoch angewandt.

Im ganzen wurden 24 Messungen durchgeführt.

Die Biegungsversuche zeigten, daß hier die Elastizitätsgrenze bei bedeutend geringeren Kräften beobachtet wird, und zwar von 2,2 bis 17,7 g/mm² bei mittlerem Werte von 4,4 g/mm². Der kleinste Wert für S war 2,17 g/mm². Festigkeitsgrenze Z von 490 bis 1485 g/mm² beim mittleren Werte 916 g/mm².

Fig. 3 zeigt ein typisches Beispiel photoelektrischer Untersuchung einer Biegungsdeformation. Der unbelastete Kristall ergibt einen bestimmten

konstanten Wert des Photostromes. Bei Belastung in Höhe von 5,8 g/mm² beginnt der Kristall zu fließen. Beim Entfernen der Belastung hört die Senkung auf und der Photostrom erhält seinen unveränderten Wert; beim Auflegen der früheren Belastung setzt sich der Prozeß fort. Die Vergrößerung der deformierenden Kraft ruft ein neues, zuerst sehr schnelles und weiterhin ein verlangsamtes Fallen des Photostromes hervor, das wieder durch das Entfernen der Belastung unterbrochen werden kann.

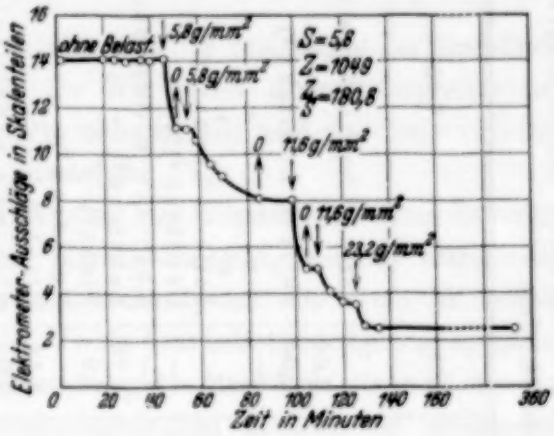


Fig. 3.

Hier könnte eingewandt werden, daß bei solcher Anordnung des Versuches ein Einfluß von örtlichen Überspannungen in der Nähe der Angriffspunkte der Kräfte möglich ist. Jedoch ist die Größe solcher Gebiete unbedeutend[1]), die Elektroden sind von den Stützprismen weit entfernt und die Wirkung der seidenen Doppelschlinge ist zu vernachlässigen. Es wurden einige Kontrollversuche mit zur Seite geschobenen Elektroden unternommen, wo im beobachteten Gebiete überhaupt keine Angriffspunkte der Kräfte vorhanden waren. Diese Versuche ergaben die gleichen Resultate.

Folgende Tatsache ist gleichfalls beachtenswert: Wenn ein bei genau bestimmter Exposition röntgenisierter Kristall, einer sehr langsam steigenden Belastung unterworfen wird, kann seine photoelektrische Empfindlichkeit beträchtlich vermindert werden. Wenn der Kristall fernerhin bei gleicher Exposition wiederholt röntgenisiert wird, so wird seine Empfindlichkeit wesentlich geringer sein als die anfängliche. Diese Erscheinung kann von neuem hervorgerufen werden; nach einer weiteren vorsichtigen Deformation und nachfolgender Röntgenisierung bei konstanter Bestrahlung wird die Empfindlichkeit noch geringer sein.

Dagegen färbt ein Kristall, der vorläufig einer schroffen Deformation unterworfen wurde, bei gleicher Röntgenbestrahlung stärker und hat eine beträchtlichere photoelektrische Empfindlichkeit.

§ 5. Vorliegende Arbeit zeigt die außerordentliche Empfindlichkeit der photoelektrischen Methode zur Untersuchung der Deformationen, die bei weitem die aller anderen Methoden übertrifft. In Tabelle 1 sind Angaben

[1]) Siehe z. B. Saitzeff, Optische Methode zur Untersuchung von Spannungen. Leningrad 1927.

Tabelle 1.
Übersicht über die mechanischen Eigenschaften des Bachmutschen Steinsalzes bei Zimmertemperatur nach verschiedenen Untersuchungsmethoden.

Nr.	Untersuchungsmethode	Deformation	Elastizitätsgrenze S in g/mm²	Festigkeitsgrenze Z in g/mm²	Z/S	Verfasser
1	Röntgenographische	Druck	900			Joffe, Kirpitschewa u. Lewitsky[1])
2	„	Zug	700	~ 450	0,64	
3	„	Zug und Druck	920 ± 10	~ 450	0,64	Joffe u. Lewitsky[2])
4	„	Biegung	1100	—	—	„ „
5	„	„				„ „
6	„	„	1600	—	—	Joffe u. Lewitsky[3])
7	„	„	1130	—	—	Lewitsky[4])
8	Mechanische	Biegung	198 — 3180	—	—	Kusnezow u. Semenzow[5])
9	„	„	720	1260	1,75	Lewitsky[4])
10	„	Torsion	560	1300	2,3	Pines[6])
11	„	Schub	83 (Min. W)			Kusnezow[7])
12	Mikroskopische	Zug	560	582	1,16	Blank[8])
13	Optische	Zug und Druck	70 — 80 40 — 100	~ 240	3,0	Obreimow u. Schubnikow[9])
14	„	Biegung	130 (Mittl. W)	294	2,26	Dawidenkow u. Klassen-Nekludowa[10])
15	„	Druck	20 (Min. W)	294	14,7	
16	Photoelektrische	Zug	16,4 (Mittl. W) 12 (Min. W)	350 360	21,3 30	Podaschewsky[11])
17	„	Biegung	4,4 (Mittl. W) 2,2 (Min. W)	916 1014	208 468	Podaschewsky[12])

[1]) A. Joffe, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitsky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924. — [2]) A. F. Joffe u. M. A. Lewitsky, Trans. Phys.-techn. Labor. Leningrad Nr. 1, 7, 1925. — [3]) A. F. Joffe u. M. A. Lewitsky, ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925. — [4]) M. A. Lewitsky, ebenda **35**, 850, 1925. — [5]) W. D. Kusnezow u. W. A. Semenzow, ZS. f. Kristall. **78**, 433, 1931. — [6]) B. Pines, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 465, 1926. — [7]) W. D. Kusnezow, Journ. Appl. Phys. (russ.) **2**, 185, 1926. — [8]) F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930. — [9]) I. W. Obreimow u. L. W. Schubnikow, ebenda **41**, 907, 1927. — [10]) N. Dawidenkow u. M. W. Klassen-Nekludowa, ZS. f. Exp. u. theor. Phys. **2**, 412, 1932 (russ.). — [11]) M. N. Podaschewsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 294, 1932. — [12]) M. N. Podaschewsky, vorliegende Arbeit.

über die mechanischen Eigenschaften des Bachmutschen Steinsalzes aufgeführt, die von einer Reihe von Forschern nach verschiedenen Methoden erhalten wurden. Es ist zu bemerken, daß das Bachmutsche Salz wie bekannt, eine sehr geringe Plastizität und eine hohe Elastizitätsgrenze aufweist[1]).

Aus der Tabelle ist zu sehen, daß je nach der Steigerung der Empfindlichkeit der Untersuchungsmethode die Werte der Elastizitätsgrenze beständig fallen und sich dem Nullwerte nähern, während das Intervall des plastischen Zustandes Z/S immer anwächst.

Die Erscheinungen, die den Übergang der Elastizitätsgrenze bei verschiedenen Untersuchungsmethoden charakterisieren, werden durch die wesentlich verschiedenen Deformationsmechanismen, die diese Methoden anwenden, bedingt. So gibt die von A. Joffe bearbeitete röntgenographische Methode die Möglichkeit, die Zertrümmerung des Monokristalls in gleitenden und sich nach bestimmten kristallographischen Richtungen drehenden Kristalliten zu studieren; Erscheinungen, die bei Kräften von ungefähr 900 g/mm² auftreten.

Die Methode der optischen Polarisation, deren Empfindlichkeit ungefähr zehnmal größer ist, ermöglicht die Untersuchung der Verschiebungen nach den Flächen (110) und der infolge dieser Verschiebungen entstehenden inneren Spannungen. Die Verschiebungen sind jedoch der röntgenographischen Analyse nicht zugänglich, weil sie von Drehungen des Gitters nicht begleitet werden.

Aus den Versuchen von Obreimow und Schubnikow ist bekannt, daß die Gleitungsstreifen bei der optischen Untersuchung häufig nicht augenblicklich nach Anlegen der Belastung entstehen, sondern nach gewissen, manchmal sehr bedeutenden Zeiträumen.

Diese Erscheinung zeigt zweifellos, daß im Kristallgitter irgendwelche Prozesse vor sich gehen, die den Beobachtungen mittels optischer Methoden unzugänglich sind, und die schließlich zu der Bildung eines lokalisierten, in polarisiertem Licht bemerkbaren Gleitungsstreifens führen[2]).

Diese Erscheinung wurde mehrmals auch bei unseren Versuchen beobachtet.

Andererseits werden die Abnahmen des Photostromes bei photoelektrischen Untersuchungen fast immer unmittelbar nach der Belastung

---

[1]) Vgl. z. B. F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930. — [2]) Siehe auch die Arbeiten über sprunghafte Deformationen z. B. von M. W. Klassen-Nekludowa, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 509, 1927; **60**, 373, 1928.

beobachtet; bei kleinen Belastungen sind diese Sprünge nicht sehr schroff, wenngleich sie auch den beträchtlichen Wert von 15 bis 50% erlangen und das Entstehen des optischen Gleitstreifens selbst augenscheinlich von keinen schroffen Veränderungen des Photostromes begleitet wird.

Dies alles spricht dafür, daß die photoelektrische Methode die ersten nicht umkehrbaren Veränderungen im Gitter registriert, die den anderen Untersuchungsmethoden der Deformationen völlig unzugänglich sind.

Hier muß bemerkt werden, daß obgleich bei entsprechender Anordnung der Versuche die Empfindlichkeit der optischen Methode erhöht werden könnte — so beobachtete Klassen-Nekludowa[1]) in einem Falle, bei einer Druckdeformation eines sehr dauerhaft getemperten Kristalles, bei außerordentlich langsamer Vergrößerung der Belastung, binnen 3 bis 4 Tagen eine Elastizitätsgrenze von 10 g/mm² —, die Empfindlichkeit der photoelektrischen Methode dennoch vielmals größer ist; wir erhalten Werte für S von 2 g/mm² an, ohne irgendwelche Schwierigkeiten bei einer Versuchsdauer von 1 Stunde, wobei die Empfindlichkeit unserer Methode noch wesentlich erhöht werden kann.

Die Arbeit wird an Steinsalzkristallen aus anderen Lagerstätten und an systematischem Material fortgesetzt.

Zum Schluß halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinen innigsten Dank dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. A. Kirilow, für seinen Beistand und sein ständiges Interesse an vorliegender Arbeit, ferner Herrn Prof. I. W. Obreimow (Charkow) für die liebenswürdige Überlassung seiner kardanischen Präzisionsgelenke und Herren Assistenten A. M. Polonsky und G. A. Kulew für ihre Unterstützung bei der Anordnung der Temperung und dem Versilbern der Kristalle auszusprechen.

Odessa, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1934.

---

[1]) N. N. Dawidenkow u. M. W. Klassen-Nekludowa, Journ. exper. u. theor. Phys. **2**, 419, 1932 (russ.).

Ein Verfahren zur Gewinnung von Atomformfaktoren.

Von **Béla v. Sz. Nagy** in Szeged.

(Eingegangen am 21. Juli 1934.)

Auf Grund des wellenmechanisch korrigierten statistischen Atommodells von Lenz und Jensen wird ein rechnerisches Verfahren gegeben, mittels dessen man Atomformfaktorkurven beliebiger Atome und Ionen mit genügend vielen Elektronen leicht ausrechnen kann.

Fällt auf ein ruhendes Atom ein Röntgenstrahl mit Einheitsamplitude, so ist die Amplitude des mit dem Streuwinkel 2Θ gestreuten Strahles durch die Formel

$$I\left(\frac{\sin\Theta}{\lambda}\right) = \frac{e^2}{mc^2}\int_0^\infty U(r)\,\frac{\sin\left(4\pi\frac{\sin\Theta}{\lambda}r\right)}{4\pi\frac{\sin\Theta}{\lambda}}\,\mathrm{d}r = \frac{e^2}{mc^2}F_0\left(\frac{\sin\Theta}{\lambda}\right) \qquad (1)$$

gegeben. Hier bedeutet λ die Wellenlänge des einfallenden Strahles, e die Ladung, m die Masse des Elektrons, $U(r)$ die radiale (mittlere) Ladungsdichte der Elektronen im ruhenden Atom, so daß $U(r)\cdot\mathrm{d}r$ die mittlere Zahl der Elektronen zwischen den Abständen r und $r+\mathrm{d}r$ vom Kern ist. Diese Formel gilt aber nur für Frequenzen, die gegen die K-Absorptionsgrenze des streuenden Atoms groß sind, doch nicht so groß, daß Relativitätskorrektionen nötig seien[1]).

Die theoretische Auswertung dieser F_0-Kurven (Atomfaktorkurven) benötigt die Kenntnis von $U(r)$. Dies kann man in mehrerlei Art bestimmen:

a) exakt wellenmechanisch im Ein- und Zweielektronenproblem,

b) approximativ wellenmechanisch (Hartrees Methode des self-consistent field),

c) statistisch nach Thomas und Fermi. Diese Methode ist aus wellenmechanischem Gesichtspunkt nicht befriedigend, weil die Thomas-Fermische Ladungsdichte für positive Ionen nur in einem endlichen Bereich von Null verschieden ist und weil sie im Unendlichen für neutrale Atome ziemlich langsam (wie r^{-6} und nicht exponentiell, wie es wellenmechanisch zu erwarten ist), verschwindet. Für negative Ionen ist die

[1]) Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1, 779, 1927; I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; Nature **120**, 155, 1927; Naturwissensch. **15**, 969, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928; I. Waller u. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1929; R. W. James, I. Waller u. D. R. Hartree, ebenda **118**, 334, 1928.

Methode nicht anwendbar. Eine auch für negative Ionen anwendbare Methode ist schließlich

d) die Methode von Lenz und Jensen[1]). Sie vermeiden die Schwierigkeiten der vorangehenden Methode dadurch, daß sie von der Thomas-Fermischen Differentialgleichung zu einem äquivalenten Variationsproblem übergehen und dieses mit gewissen wellenmechanisch zulässigen Funktionen auf Grund der Ritzschen Approximationsmethode lösen. So bekommen sie für $U(r)$ in erster und zugleich in zweiter Näherung

$$U(r) = \frac{N}{\varrho^3 P_0}\left(\frac{\varrho}{r}\right)^{3/2} \cdot e^{-\left(\frac{r}{\varrho}\right)^{1/2}} \cdot \left(1 + k\left(\frac{r}{\varrho}\right)^{1/2}\right)^3, \tag{2}$$

wo N die Zahl der Elektronen, $P_0 = 4 \cdot (1 + 9k + 36k^2 + 60k^3)$, $\varrho = \frac{a_H}{\mu Z^{1/3}}$ a_H der H-Atomradius, Z die Ordnungszahl sind. Die Zahlen μ und k bedeuten gewisse nur von $Z - N/Z$ abhängige Zahlen[2]). Tabelle 1 gibt μ und k für einige Werte von $Z - N/Z$, ihre übrigen Werte kann man durch Interpolationen gewinnen (erweiterte Tabelle von Jensen).

Tabelle 1.

	Z	N	$\frac{Z-N}{Z}$	k	μ
Fe^{+++} . . .	26	23	0,1153	0,3065	13,42
Na^{+}	11	10	0,09091	0,298	12,87
Fe^{++} . . .	26	24	0,07692	0,293	12,575
Sr^{++}	38	36	0,05263	0,285	12,04
Ba^{++} . . .	56	54	0,03571	0,278	11,66
Rb^{+}	37	36	0,02703	0,275	11,44
W^{++}	74	72	0,02703	0,275	11,44
Cs^{+}	55	54	0,01818	0,272	11,29
Au^{+}	79	78	0,01267	0,270	11,17
	Neutr. Atom		0	0,265	10,91
J^{-}	53	54	— 0,01887	0,258	10,53
Br^{-}	35	36	— 0,02857	0,254	10,33
Te^{--} . . .	52	54	— 0,03844	0,2505	10,15
Cl^{-}	17	18	— 0,05882	0,243	9,76
Se^{--} . . .	34	36	— 0,05882	0,243	9,76
Sb^{---} . . .	51	54	— 0,05882	0,243	9,76

Wir wollen nun die F_0-Kurven auf Grund der Lenz-Jensenschen Dichteverteilung berechnen. So gewinnen wir die F_0-Kurven aller Atome und Ionen von genügend großen N, was bisher [auf Grund der $U(r)$-Bestimmungen *a*) bis *c*)] nicht möglich war.

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; H. Jensen, ZS. f. Phys. **77**, 722, 1932. — [2]) Die Bezeichnungen von Jensen (a. a. O.) sind teilweise verändert.

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$F_0 = \frac{N}{\varrho^3 P_0} \int_0^\infty \frac{\sin\left(4\pi \frac{\sin\Theta}{\lambda} r\right)}{4\pi \frac{\sin\Theta}{\lambda}} \frac{e^{-\left(\frac{r}{\varrho}\right)^{1/2}}}{\left(\frac{r}{\varrho}\right)^{3/2}} \left(1 + k\left(\frac{r}{\varrho}\right)^{1/2}\right)^3 \mathrm{d}r$$

$$= \frac{2N}{P_0} \int_0^\infty \frac{\sin \alpha x^2}{\alpha} e^{-x} (1 + kx)^3 \,\mathrm{d}x, \tag{3}$$

wo

$$\alpha = 4\pi\varrho \frac{\sin\Theta}{\lambda}$$

ist.

Sind

$$s_n = \int_0^\infty e^{-x} x^n \frac{\sin \alpha x^2}{\alpha} \,\mathrm{d}x \quad \text{und} \quad c_n = \int_0^\infty e^{-x} x^n \frac{\cos \alpha x^2}{\alpha} \,\mathrm{d}x, \tag{4}$$

so erhält man durch partielle Integrationen die Relationen

$$s_1 = \frac{1}{2\alpha^2} - \frac{1}{2\alpha} c_0, \quad s_2 = \frac{1}{2\alpha} c_0 - \frac{1}{4\alpha^2} s_0, \quad s_3 = (3 s_0 - s_1) \frac{1}{4\alpha^2}. \tag{5}$$

Man kann zeigen, daß die Funktionen s_i mittels elementarer Funktionen nicht ausdrückbar sind. Die Ausrechnung geschieht folgenderweise: Die Integrale s_0 und c_0 lassen sich für $\alpha \gtrless 0$ mittels der Substitutionen

$$c_0 + i s_0 = \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty e^{-x + i\alpha x^2} \,\mathrm{d}x = \frac{e^{\frac{i}{4\alpha}}}{\alpha} \int_0^\infty e^{-i\left(\sqrt{\alpha}\, x + \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\right)^2} \mathrm{d}x$$

$$= \frac{e^{\frac{i}{4}\left(\pi + \frac{1}{\alpha}\right)}}{\alpha\sqrt{\alpha}} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - e^{i\pi/4} \int_0^{\frac{1}{2\sqrt{\alpha}}} e^{-iy^2} \,\mathrm{d}y\right] = \frac{e^{\frac{i}{4}\left(\pi + \frac{1}{\alpha}\right)}}{\alpha\sqrt{\alpha}} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - e^{i\pi/4} \int_0^{\frac{1}{4\alpha}} \frac{e^{-iz}}{2\sqrt{z}} \mathrm{d}z\right]$$

$$= \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \left\{\left[\frac{\cos\frac{1}{4\alpha} - \sin\frac{1}{4\alpha}}{2} - \cos\frac{1}{4\alpha} S\left(\frac{1}{4\alpha}\right) + \sin\frac{1}{4\alpha} C\left(\frac{1}{4\alpha}\right)\right]\right.$$

$$\left. + i\left[\frac{\cos\frac{1}{4\alpha} + \sin\frac{1}{4\alpha}}{2} - \cos\frac{1}{4\alpha} \cdot C\left(\frac{1}{4\alpha}\right) - \sin\frac{1}{4\alpha} S\left(\frac{1}{4\alpha}\right)\right]\right\}^{1)}$$

---

[1]) Die Integrale sind immer auf geraden Linien genommen.

auf die Fresnelschen Integrale

$$S(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \frac{\sin z}{\sqrt{z}} \, dz \quad \text{und} \quad C(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \frac{\cos z}{\sqrt{z}} \, dz$$

zurückführen. Die Fresnelschen Integrale sind aber z. B. in den „Funktionentafeln mit Tafeln und Kurven" von Jahnke und Emde tabuliert. Die Integrale s_1, s_2, s_3 lassen sich dann aus s_0 und c_0 mittels der Gleichungen (5) berechnen. Die Genauigkeit dieser $S(z)$- und $C(z)$-Tabelle ist nicht so groß, daß diese Methode für s_2 und s_3 auch im Falle $\alpha \leqq 0{,}06$ genaue Werte gebe. Für sehr kleine Werte von α (unterhalb 0,03) kann man die s_i direkt ausrechnen, wenn man im Integranden $\sin \alpha x^2$ in eine Potenzreihe entwickelt und dann gliedweise integriert. Die erhaltene „umhüllende Reihe"[1]) läßt dann die s_i mit der notwendigen Genauigkeit berechnen. Im Zwischenintervall $0{,}03 \leqq \alpha \leqq 0{,}06$ sind besonders für s_3 gewisse Interpolationen notwendig. Tabelle 2 gibt die Funktionen s_i für das benötigte Intervall von α.

Tabelle 2.

α	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,167	0,15	0,125	0,1
s_0	0,651	0,725	0,816	0,924	1,072	1,192	1,259	1,370	1,497
s_1	0,869	1,029	1,236	1,557	1,923	2,283	2,503	2,908	3,390
s_2	1,238	1,573	2,052	2,747	3,879	4,987	5,732	7,173	9,180
s_3	1,695	2,338	3,369	4,858	8,075	11,64	14,15	19,23	27,54

α	0,0833	0,0715	0,0625	0,05	0,0417	0,03125	0,02	0,01	0
s_1	1,590	1,660	1,716	1,788	1,842	1,905	1,956	1,988	2
s_2	3,78	4,1	4,364	4,802	5,04	5,376	5,71	5,919	6
s_3	10,98	12,57	13,80	16	17,5	19,3	21,77	23,34	24
s_4	34,85	42	49,5	61,5	71,5	86	101,5	114,41	120

Nach (3) und (4) gilt für die F_0-Funktion eines beliebigen Atoms oder Ions die Formel

$$F_0 = \frac{2N}{P_0} [s_0(\alpha) + 3k s_1(\alpha) + 3k^2 s_2(\alpha) + k^3 s_3(\alpha)],$$

wo

$$P_0 = 4(1 + 9k + 36k^2 + 60k^3)$$

und

$$\alpha = 4\pi \frac{a_H}{\mu Z^{1/3}} \cdot \frac{\sin \Theta}{\lambda}$$

sind.

[1]) Für die umhüllenden Reihen siehe Pólya-Szegö, Aufgaben und Lehrsätze I, Kap. 4.

Tabelle 3.

$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
Fe^{+++}	23	20,4	17,6	15	13	11	9,8	8,7	7,7	6,8	6,1	5,5	5	4,6	4,2	3,9	3,6
Fe^{++}	24	22,2	19,3	16,4	13,8	12	10,4	9,1	8,1	7,2	6,5	5,8	5,3	4,9	4,5	4,2	3,9
Fe	26	23,85	20,2	16,9	14	11,95	10,4	9,1	7,95	7,1	6,3	5,7	5,3	4,7	4,35	4,1	3,8
Rb^{+}	36	33,8	29,4	25,2	22,4	20,6	16,2	14,4	12,8	11,5	10,4	9,4	8,5	7,8	7,2	6,7	6,3
Sr^{++}	36	33,85	29,7	25,7	22,1	19,1	16,7	14,8	13,2	11,8	10,7	9,7	8,9	8,2	7,6	7	6,5
Br^{-}	36	33,4	28,8	24,2	20,6	17,8	15,4	13,6	12	10,8	9,6	8,7	8	7,3	6,7	6,2	5,8
Se^{--}	36	32,9	27,25	23,15	19,5	16,7	14,45	12,6	11,1	10	9	8,2	7,5	6,8	6,3	5,8	5,4
Mo	42	39,4	34,2	29,4	25	21,8	18,9	16,8	15	13,3	12,1	11	10	9,2	8,6	7,9	7,3
Ag	47	44,1	38,7	33,8	28,7	25,05	21,9	19,4	17,3	15,5	14	12,7	11,7	10,8	9,9	9,2	8,7
Sb^{---}	54	50,5	44	37,2	32	28,4	24,2	21,4	19	17,1	15,5	14,1	12,9	12	11	10,1	9,5
Te^{--}	54	50,7	44,3	38,2	32,8	28,4	24,8	22,1	19,5	17,5	16	14,5	13,2	12,2	11,4	10,6	9,8
J^{-}	54	50,8	44,7	38,9	33,4	29	25,4	22,5	19,9	18	16,3	14,8	13,6	12,6	11,6	10,9	10,1
X	54	50,9	45	39,4	33,8	30	26	23	20,7	18,7	16,8	15,4	14	13	12	11,1	10,4
Cs^{+}	54	50,9	45,2	39,6	34,6	30	36,3	23,4	20,8	18,9	17,2	15,7	14,4	13,2	12,3	11,5	10,5
Ba^{++}	54	51,2	45,6	40,2	35,2	30,6	27	24,2	21,7	19,5	17,7	16,3	14,9	13,6	12,6	11,8	11
W^{++}	72	69	62,3	55,2	48,5	43	38,4	34,3	31	28	25,6	23,3	21,5	19,8	18,4	17,2	16,1
W	74	70,4	63,4	56,3	49,4	43,2	38,5	34,4	31	28,2	25,5	23,2	21,5	19,8	18,3	17	15,9
Au^{+}	78	74,8	67,4	60	53	46,8	41,5	37	31,5	30,4	27,6	25,5	23,4	21,6	20,1	18,8	17,5

Die Ausrechnung von F_0 geschieht dann in jedem einzelnen Falle leicht mit der Benutzung der Tabellen 1 und 2.

Wir haben einige Beispiele ausgerechnet und die F_0-Werte als Funktionen von $\sin\Theta/\lambda$ in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Vergleichung dieser Werte mit denen in einer Zusammenstellung von James und Brindley[1]) gibt das Resultat, daß unsere Kurve für Rb^+ sich sehr eng an die entsprechende Hartreesche Kurve anschmiegt, besser als die Thomas-Fermische für Rb. Unsere Kurven für die neutralen Atome liegen etwas höher, als die Thomas-Fermischen. Zur Vergleichung geben wir experimentelle und theoretische F_0-Daten für W.

$\frac{\sin\Theta}{\lambda}$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Experimentell[2])	63	57	51	45	39
Theor. aus Tabelle 3 . . .	63,4	56,3	49,4	43,2	38,5
Theor. nach Th.-F.	60,5	53	46	40,6	36,8

Unsere Kurve stimmt also sehr gut mit der experimentellen Kurve überein, besser als die Thomas-Fermische.

Ich möchte Herrn Direktor Privatdozent St. v. Náray-Szabó für sein beständiges Interesse und seine Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

[1]) R. W. James u. G. W. Brindley, ZS. f. Krist. **78**, 470, 1931, wo Hartreesche F_0-Tabellen bis Rb^+ und Thomas-Fermische F_0-Tabellen für neutrale Atome von Va aufwärts ausgerechnet sind. — [2]) A. Claassen, Phil. Mag. **9**, 62, 1930.

Über die Stromverteilung an der Kathode einer Glimmentladung.

Von **T. I. Câmpan** in Cernăuti.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1934.)

Es wird die Anzahl der zur Kathode strömenden positiven Ionen in einer elektrischen Entladung mit normalem Kathodenfall in den Gasen H_2, O_2 und Luft und mit Kupferelektroden mit Hilfe der Methode der durchlochten Kathode bestimmt. Der Querschnitt des Kanals, der die Kathode durchsetzt, ist so klein gewählt, daß die Entladung durch ihn nicht deformiert wird; seine Länge beträgt 0,05 mm. Die Kathode ist derart konstruiert, daß der Kollektorenraum vom Entladungsraume vollkommen getrennt ist, die einzige Verbindung zwischen den beiden Räumen stellt der Kanal durch die Kathode her. Um die Bildung von Raumladungen am Wege des positiven Ionenstrahls, der den Kanal durchläuft, sowie auch andere Einflüsse der Kanalwände, durch welche ein Teil der positiven Ionen behindert wird den Kanal zu verlassen, zu verhindern, wird einerseits der Kollektorenraum bis zu einem 50 bis 60mal kleineren Drucke evakuiert, als er im Entladungsraume herrscht, andererseits wird eine besondere Entgasungs- und Reinigungsbehandlung der Kanalwände angewendet. Unter diesen Versuchsbedingungen erhält man sowohl für die Anzahl der in einer Entladung bei der Kathode ankommenden positiven Ionen, als auch für die Emission von Sekundärelektronen (γ-Wert), welche den obigen Größen entsprechen, Werte, die nicht nur mit den theoretisch erwarteten, sondern auch mit den von Güntherschulze mit Hilfe einer thermischen Methode, in Versuchsbedingungen, die einer selbständigen anomalen Gasentladung sehr nahe kommen, experimentell bestimmten Werten in guter Übereinstimmung sind. Die erhaltenen Werte sind: in Luft 82%, in H_2 86%, in O_2 94% positiver Ionen; daraus folgen für die sekundäre Elektronenemission die entsprechenden Werte 18, 14 und 6%. Die mittlere Voltgeschwindigkeit der bei der Kathode anlangenden positiven Ionen beträgt in diesen Entladungen 40 bis 60 Volt in O_2 und 60 bis 80 Volt in H_2; die Geschwindigkeiten erstrecken sich auf einen Bereich von 0 bis 200 Volt.

Einleitung. Eines der bedeutendsten Probleme aus dem Gebiete der elektrischen Gasentladungen bei tiefen Drucken ist die Frage der Stromverteilung des Entladungsstromes an der Kathode[1]). Der Kern dieses Problems wurzelt in der genauen Kenntnis der Menge positiver Ionen, welche an der Kathode ankommen, sowie derjenigen der Elektronen, welche unter der Wirkung des Aufpralles der positiven Ionen, wie auch durch den Effekt der Strahlungen aus der Entladung, die Kathode verlassen. Auf Grund von theoretischen Untersuchungen, in welchen als Grundlage die verschiedenen Konstanten und bestimmten Entladungsparameter (wie z. B. der normale Kathodenfall, die Dunkelraumdicke, die Entladungs-

[1]) R. Seeliger, Physik der Gasentladungen, 2. Aufl., S. 301, 419ff., 1934.

stromdichte, die Zündspannung usw.) sowie auch gewisse Extremalprinzipien in bezug auf die elektrische Feldverteilung längs des Kathodenfallraumes[1]) angewendet werden, sind für die Anzahl der Sekundärelektronen, welche die Kathode verlassen, indirekt einige Werte angegeben, welche gewöhnlich mit γ bezeichnet werden. Diese Werte, zwischen einigen Prozent (ungefähr 2,5% in H_2 an einer Pt-Kathode und 20% in Argon an einer Al-Kathode) schwankend, ändern sich sowohl mit dem Kathodenmaterial, als auch mit den verschiedenen Gasen, in welchen die Entladung stattfindet. Diese Werte sind aber nur indirekte Schätzungen, sozusagen zwecks Orientierung aufgestellte Ziffern, welche noch Änderungen zugänglich sind, entweder weil es möglich ist, daß die Formeln, nach welchen sie berechnet wurden, nicht alle nötigen Parameter enthalten, oder auch, weil einige Parameter nicht eine eindeutige Definition haben, wie z. B. die Länge des normalen Kathodenfalls[2]). Andererseits können die Werte der Sekundäremission aus Metallen, welche entweder direkt mit Alkaliionen, aus anderen Ionenquellen[3]) stammenden positiven Ionen oder Gasionen[4]) bestimmter Geschwindigkeit und unter Versuchsbedingungen, welche denjenigen einer Gasentladung fremd sind, bestimmt wurden, nicht zur Erklärung der Erscheinungen in einer Gasentladung herangezogen werden — höchstens nur als Orientierungswerte — da man bisher nicht oder höchstens schätzungsweise die Geschwindigkeitsverteilung kennt, mit welcher die positiven Ionen bei der Entladung an die Kathode ankommen. Es sind bisher nur recht wenige experimentelle Arbeiten vorhanden, welche direkt die Stromverteilung an der Kathode einer Glimmentladung bestimmen, mit anderen Worten, Arbeiten, wo man sowohl den positiven Ionenstrom zur Kathode, als auch den die Kathode verlassenden Elektronenstrom direkt mißt. So beobachtete F. W. Aston[5]), daß der aus positiven Ionen bestehende Bruchteil des Stromes zur Kathode beiläufig 50% in O_2 und N_2, und etwa 60% in H_2 beträgt; dabei wurde mit Gasdrucken zwischen 7 und 26 mm Hg in O_2 und N_2 und 29 bis 70 mm Hg in H_2 gearbeitet. Später fanden A. K. Brewer und R. R. Miller[6]), daß in den Gasen H_2, He, O_2, Ar, N_2 und bei Gasdrucken zwischen 0,02 und 1 mm Hg, der Stromanteil positiver Ionen zur Kathode noch kleiner ist,

---

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927; A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **76**, 1, 1932. — [2]) R. Seeliger, Physik der Gasentladungen. 2. Aufl., S. 283, 1934. — [3]) E. Badareu, Phys. ZS. **25**, 137, 1924; T. I. Câmpan, ebenda **30**, 858, 1929. — [4]) W. Uyterhoeven u. M. C. Harrington, Phys. Rev. **36**, 709, 1930. — [5]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **96**, 200, 1919. — [6]) A. K. Brewer u. R. R. Miller, Phys. Rev. **42**, 786, 1932.

und zwar nur ungefähr 10 bis 15% beträgt, und daß er mit abnehmendem Gasdruck bis 50% ansteigt.

Die Werte des positiven Stromanteils aus diesen Arbeiten sind aber viel zu klein, um mit denjenigen verglichen werden zu können, welche auf Grund der früher genannten analytischen Untersuchungsmethoden berechnet wurden. In beiden letztgenannten Arbeiten wird die Methode der durchlöcherten Kathode angewendet; letztere ist entweder an gewissen Stellen perforiert oder über den ganzen Querschnitt ihrer Oberfläche gespalten, und hinter der Kathode wird ein geeigneter Kollektor befestigt, welcher die durch die Öffnungen aus dem Entladungsraume zu ihm gelangenden positiven Ionen auffängt.

A. Güntherschulze, teils allein, teils unter Mitwirkung von F. Keller[1]), bestimmte mittels einer thermischen Methode die Werte der Elektronenablösung aus einer Kathode durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken in verschiedenen Gasen und mit verschiedenen Metallen als Kathodenmaterial, unter Versuchsbedingungen, welche einer Glimmentladung mit anomalem Kathodenfall sehr ähnlich sind. Der einzige Unterschied besteht in dem Umstand, daß die positiven Ionen einer Hauptentladung mit Glühkathode entzogen werden, welche bei einigen Ampere brennt. Für Geschwindigkeiten der positiven Ionen, welche in Volt/Äquivalent gemessen den normalen Kathodenfällen entsprechen, finden obengenannte Verfasser für die verschiedenen Gase und Metalle, Werte von 5 bis 20% für die Elektronenablösung, somit Werte zwischen 80 bis 95% für den Stromanteil positiver Ionen zur Kathode. Diese Werte stimmen auch mit den theoretisch berechneten überein.

Methode. In vorliegender Arbeit wird der Zweck verfolgt, einerseits den Anteil an positiven Ionen, welche (in einer Glimmentladung in H_2, O_2 und Luft mit Kupferelektroden) zur Kathode gelangen, mittels einer experimentellen Methode *direkt* und genau zu bestimmen, andererseits auch einige Angaben über die Geschwindigkeitsverteilung der zur Kathode ankommenden positiven Ionen zu erlangen. Es wird eine abgeänderte Methode der durchlöcherten Kathode benutzt; die Anordnung der Elektroden und der elektrischen Anschlüsse ist in Fig. 1 gezeichnet. *K* ist die Kathode der Entladung in der Form eines zylindrischen Behälters: die eigentliche Kathodenoberfläche ist eine kreisrunde Kupferscheibe von 36 mm Durchmesser, welche in ihrer Mitte auf einer Oberfläche von etwas weniger als ein Quadratzentimeter verdünnt ist. Die Scheibe ist auf einen

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **62**, 600, 1930; A. Güntherschulze u. F. Keller, ebenda **68**, 162, 1931.

Kupferzylinder geschweißt, welcher mittels Metallschliff genau auf die Glasröhre T paßt, deren äußerer Durchmesser dem Durchmesser der Kathodenscheibe genau gleich ist. In der Mitte der Kathode an der verdünnten Stelle befindet sich ein sehr schmaler Kanal (Durchmesser der kreisrunden Öffnung zwischen 0,1 und 0,2 mm je nach Einzelfall), dessen Querschnitt und Regelmäßigkeit mittels eines Mikroskops kontrolliert wurden. Die Kanallänge betrug 0,05 bis 0,2 mm. Im Innern des zylindrischen Kathodenbehälters ist ein Faraday-Zylinder F montiert, welcher an der dem Kanal gegenüberliegenden Stelle eine ebenfalls kreisrunde Öffnung aber von ungefähr 3 mm Durchmesser hat. Hinter dieser und in 2 bis 3 mm Entfernung ist der Kollektor C_1 im Innern des Faraday-Zylinders befestigt. (Der dazwischenliegende ringförmige Kollektor C_2 wurde angebracht, um die Sekundäremission durch den Stoß positiver Ionen, welche durch den Kanal zum Kollektor C_1 gelangen, zu bestimmen; sonst ist C_2 stets mit C_1 verbunden.) Alle diese Bestandteile sind aus Kupfer und durch dünne Glimmerblättchen voneinander isoliert. Die Röhre T ist in direkter Verbindung mit einem kräftigen Pumpenaggregat und einem Mc Leod-Manometer. So kann der durch das Rohr T und die Behälterkathode K abgeschlossene Raum, in welchem sich die Auffänger befinden, durch dauerndes Auspumpen auf einem 50 bis 60 mal kleineren Druck als derjenige im Entladungsraum gehalten werden. Zu diesem Zwecke befinden sich auch im Boden des Faraday-Zylinders einige zweckmäßige Öffnungen, um den Evakuierungsprozeß zu erleichtern. Als Anode dient die Kupferscheibe A, gleichen Durchmessers wie die Kathode, welche so befestigt ist, daß sie mittels eines Schliffes von außen in verschiedene Abstände von der Kathode gebracht werden kann. Damit die Entladung zwischen beiden Elektroden möglichst gleichförmig ist, sind um letztere herum zwei ungefähr 20 mm breite Schutzringe R und R' befestigt. Die nötige Anodenspannung wird durch einen regulierbaren Widerstand W, entweder einer Hochspannungsdynamo oder einem Hochspannungsgleichrichter entnommen, deren bzw. dessen Minuspol stets geerdet ist. Die Zünd- und Brennspannung der Entladung wird mit dem parallel geschalteten Voltmeter V gemessen.

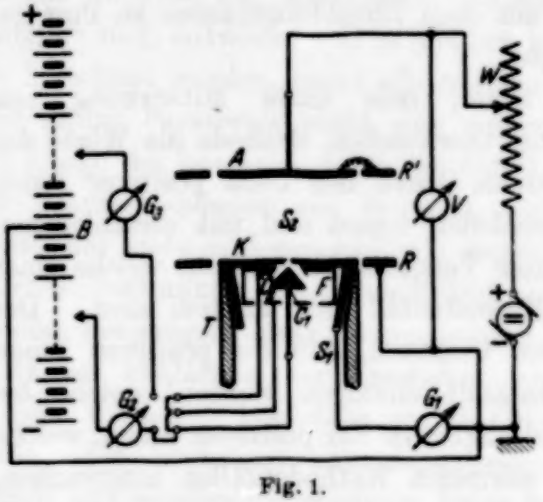


Fig. 1.

Die Entladungsstromstärke zur Kathode K wird mit dem Galvanometer G_1, die Stromstärke der positiven Ionen, welche durch den Kanal der Kathode von den Auffängern C_1, C_2 und dem Faraday-Zylinder F aufgefangen werden, mit dem Galvanometer G_2 gemessen. Die Akkumulatorenbatterie B, deren Mitte geerdet ist, dient, um an die Kollektoren verschiedene Spannungen sowohl gegen die Kathode, als auch gegeneinander anzulegen.

Der Entladungsraum befindet sich im Innern eines zylindrischen Glasrezipienten von ungefähr 10 cm Durchmesser, welcher auf einem Metallstativ befestigt ist, das auch das Rohr T trägt; dieser Raum ist mit einem zweiten Mc Leodschen Manometer verbunden und kann entweder direkt bis auf Hochvakuum ausgepumpt oder durch den Kanal durch stetes Evakuieren auf einem bestimmten Gasdruck gehalten werden. Um die durch den Kanal strömenden Gasmengen zu ersetzen, ist der Raum S_2 durch eine dünne Kapillare mit einem größeren Gasbehälter verbunden, in welchem ein konstanter Gasdruck herrscht. Die Vakuumdichtungen an den Apparatteilen bestanden aus weißem Siegellack oder Picein, an den Hähnen und Schliffen aus Apiezonfett. Die Gase H_2 und O_2 wurden elektrolytisch nach der Nieseschen Methode[1]) hergestellt, die Luft wurde der Atmosphäre entnommen; alle Gase wurden vor Eintritt in den Entladungsraum in Behältern mit P_2O_5 und $CaCl_2$ getrocknet. Die Stromstärke der Entladung wurde so gewählt, daß die Entladung selbst sich nicht mehr als bis zum Außenrande der Schutzringe R und R' ausdehnte, der Elektrodenabstand so, daß bei gegebenem Druck die Brennspannung die *minimale* ist. Die Brennspannungen waren stets dem normalen Kathodenfall gleich oder beinahe gleich (bei kleineren Drucken waren sie stets etwas größer.)

Die Bestimmung desjenigen Bruchteiles des Entladungsstromes, welcher aus den zur Kathode fließenden positiven Ionen besteht, geschieht folgendermaßen: Da die Entladungsstromdichte auf der ganzen Kathodenfläche konstant ist, ist die Menge der positiven Ionen, welche durch den Kanal fliegen, dem Querschnitt der Kanalöffnung streng proportional. Wenn wir annehmen, daß durch diesen Kanal genau so viele positive Ionen durchgehen, wie auf seinem Querschnitt auffallen würden, wenn die Kathode nicht perforiert gewesen wäre, wenn wir weiter die Entladungsstromstärke zur Kathode mit I, die Stromstärke der durch den Kanal fliegenden und durch den Kollektor C_1 und den Faraday-Käfig F aufgefangenen positiven Ionen mit i bezeichnen, wenn schließlich S und s

[1]) G. Niese, Phys. ZS. **24**, 12, 1923.

die Oberflächen der ganzen Kathode, sowie der Kanalöffnung sind, dann wird der Bruchteil I^+ in Prozenten, zwischen dem positiven Ionenstrom zur Kathode und dem gesamten Entladungsstrom durch die Beziehung

$$I^+ = 100 \frac{S \cdot i}{s \cdot I} \text{ Prozent}$$

gegeben. Alle Größen, welche sich auf der rechten Seite dieser Gleichung befinden, konnten mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel Prozent bestimmt werden. Daraus würde folgen, daß die Menge der zur Kathode strömenden positiven Ionen mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann.

Messungen. Wenn man nun die Bestandteile C_1, C_2 und F gemeinsam über das Galvanometer G_2 (Empfindlichkeit einige 10^{-11} A) an Erde legt, während der Gasdruck im Kollektor- und Entladungsraum derselbe war (d. h. der Kollektorraum wurde nicht besonders evakuiert), ergaben sich für I^+ bei Drucken von 0,5 bis 1 mm Hg Werte von 10 bis 15%. Je mehr der Druck, bei dem gearbeitet wurde, abnimmt, desto mehr nehmen diese I^+-Werte zu, um bei Drucken unter 0,1 mm Hg 40 bis 50% zu erreichen. Man gelangt so zu den Werten von Brewer und Miller (l. c.), welche jedoch zu klein sind. Es folgt somit daraus, daß die positiven Ionen der Entladung entweder nicht in jener Anzahl den Kanal durchlaufen, die dem Querschnitt der Kanalöffnung entspricht, oder daß sie zwar im richtigen Verhältnis in den Kanal eindringen, ihn jedoch nicht in Gänze verlassen können und somit nicht alle den Auffänger C_1 erreichen. Die zweite Hypothese ist um vieles wahrscheinlicher.

Zwei wichtige Ursachen können die Ionen verhindern, den Kanal zu verlassen. Es wurde nämlich stillschweigend angenommen, daß die Ionen die Kathode mit relativ großer und ziemlich einförmiger Geschwindigkeit treffen, so daß die durch Zusammenstöße erlittenen Energieverluste sie nicht hindern, den Auffänger C_1 zu erreichen, besonders da dessen Abstand vom Kanal bedeutend kleiner als die Dicke des Crookesschen Dunkelraumes ist. Nimmt man jedoch an, daß die Geschwindigkeitsverteilung der positiven Ionen sich über Werte von 0 Volt bis zu irgendeinem Bruchteile des Kathodenfalles erstreckt, so bilden die Ionen von 0 Volt Geschwindigkeit sowie jene, die ihre Energie durch Stöße vollkommen verloren haben, sowohl im Kanal, als auch in seiner nächsten Umgebung eine positive Raumladung, die den Durchgang der Ionen — insbesondere jener kleiner Geschwindigkeit — durch den Kanal verhindert. Die Ausbildung dieser Raumladung wird ihrerseits um so vollkommener sein,

je größer der Gasdruck hinter dem Kanal ist. *Dies wäre somit die erste Ursache.* Um ihre Folgen zu vermeiden, wurde der Druck im Kollektorraum durch stetes Evakuieren auf den kleinstmöglichsten Wert gebracht, wie früher beschrieben wurde. Diese Druckverminderung hat einerseits zur Folge, daß die Ionen von 0 Volt Geschwindigkeit durch die im Kanal herrschende Gasströmung mitgerissen werden, andererseits wird dadurch der Druck im Gasstrahl, der den Kanal verläßt, herabgesetzt, und dies um so mehr, je größer die Druckdifferenz zwischen den Räumen S_1 und S_2 ist. Und tatsächlich wurden bei Wiederholung der Messungen, jedoch unter gleichzeitigem Evakuieren des Kollektorraums, für I^+ Werte erhalten, die in Kurve 1 der Fig. 2 eingetragen sind. Hier stellt die Ordinate die Werte von I^+ in Prozenten der gesamten Entladungsstromstärke dar, während die Abszisse die entsprechenden Spannungen gegen die Kathode wiedergibt, die an den Auffänger, gemeinsam mit F, angelegt werden. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinatenachse gibt gerade jenen Wert von I^+ an, bei dem die Kollektoren keine Spannung gegen die Kathode haben. Durch Anlegen von positiven Spannungen an die Kollektoren können (infolge des nun zwischen Auffänger und Kathode bestehenden entgegengesetzten Feldes) nur jene Ionen aufgefangen werden, die den Kanal mit größerer Geschwindigkeit verlassen, als der entsprechende Voltwert der angelegten Gegenspannung beträgt. Der rechte Ast der Kurve gibt somit Aufschluß über die Geschwindigkeitsverteilung der den Kanal verlassenden positiven Ionen. Wenn nun der Kanal sehr kurz und somit der Energieverlust der Ionen durch Stöße längs der Strecke Kanaleingang—Kollektor unbedeutend ist, dann stellt der rechte Ast tatsächlich die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Entladung zur Kathode gelangenden positiven Ionen dar.

Durch Anlegen eines beschleunigenden Feldes zwischen K und C_1 erhält man den linken, d. h. negativen Ast der Kurve. Aus der Figur ist leicht ersichtlich, daß die Kurve eine Art Sättigung erreicht, wenn ihr Verlauf ein geradliniger wird; diese Sättigung beginnt bei einer für positive Ionen beschleunigenden Spannung von etwa 20 Volt. Die schwache Neigung der gesättigten Kurve für größere negative Spannungen erklärt sich leicht durch die von den positiven Ionen verursachte Sekundäremission an den Auffängerteilen oder durch eine schwache Ionisation des Gases zwischen K und C_1; der dadurch entstehende Strom summiert sich zum positiven Ionenstrom. Die Zunahme von I^+, vom Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinatenachse angefangen bis zu etwa — 20 Volt, zeigt jedoch, daß allein das Evakuieren des Kollektorraumes und die daraus folgende Mitführung

der positiven Ionen im Gasstrahl nicht genügt, um alle Ionen, denen es gelungen ist, den Kanal zu durchlaufen, die Kollektoren erreichen zu lassen.

Unter diesen Umständen beträgt der aus positiven Ionen bestehende Bruchteil des Entladungsstromes nur 40%, ein Wert, welcher, wie oben gezeigt wurde, unmöglich der richtige sein kann. Kurve 1 enthält Werte, die in einer Entladung in Luft von ungefähr 0,3 mm Hg Druck gemessen wurden; der Druck in S_1 war 50mal kleiner als in S_2, der Querschnitt des Kanals 51500mal kleiner als die Gesamtoberfläche der Kathode. Die Werte des linken Kurvenastes sind aber unter verschiedenen Versuchsbedingungen *nicht reproduzierbar*. Abgesehen davon, daß sie eine starke Abhängigkeit vom Gasdruck im Entladungsraum zeigen (und zwar sind die Ordinaten bei kleineren Drucken — unter 0,15 mm Hg — um vieles erhöht), wächst auch I^+ für konstanten Gasdruck *mit der Zeit* und mit der *Anzahl* der aufeinander folgenden Messungen. Die in Kurve 1 wiedergegebenen Messungswerte werden nur nach Auseinandernehmen des ganzen Apparates und Reinigen (Waschen) der Kathode erhalten. Die Ursache dieses Anstieges der I^+-Werte kann eine Verbreiterung der Kanalöffnung durch Kathodenzerstäubung *nicht* sein, da eine solche mit dem Mikroskop bei Messung der Kanaldimensionen nach erfolgten Meßreihen nicht beobachtet werden konnte. Andere, der Kurve 1 ähnliche Kurven wurden auch in O_2 und H_2 erhalten mit dem einzigen Unterschied, daß im Falle von H_2 die ersten aufgenommenen Kurven bei I^+-Werten zwischen 50 und 60% zur Sättigung gelangen.

Um sowohl den kleineren Wert des Bruchteiles an positiven Ionen, welcher aus diesen Messungen hervorgeht, als auch die großen Änderungen von I^+ mit der Zeit zu erklären, müssen wir *eine zweite* bedeutende *Ursache* betrachten, welche den Austritt der Ionen aus dem Kanal verhindern kann. Einige Hinweise zur Feststellung dieser Ursache finden sich sowohl im Verlauf der Kurven, als auch in der Tatsache, daß die I^+-Werte um so mehr ansteigen, je mehr Bestimmungen am gleichen Kanal gemacht wurden. Erstens kann aus Kurve 1 geschlossen werden, daß die positiven Ionen nicht mit einer bestimmten Minimalgeschwindigkeit an der Kathode ankommen, sondern daß sie alle Geschwindigkeiten von 0 Volt bis beiläufig zur Hälfte des Wertes des (in diesem Falle normalen) Kathodenfalles aufweisen. Auf alle Fälle haben viele positive Ionen kleine Geschwindigkeiten. Andererseits kann die Kanallänge, welche die Ionen durchfliegen, nicht unendlich klein gemacht werden. Im Falle dieser Versuche betrug die Kanallänge 0,05 bis 0,2 mm, das sind Werte von gleicher Größenordnung

wie der Kanaldurchmesser. Und aus diesem Grunde bieten — trotzdem der Kanal eine konische Form hat, in dem Sinne, daß die Austrittsöffnung breiter als die Eintrittsöffnung ist — die seitlichen Kanalwände eine genügend große Fläche, welche besonders die langsameren Ionen leicht absorbiert, die entweder durch Diffusion, schiefen Einfall, Reflexion oder andere Ursachen seitwärts wandern; dies besonders, wenn die Wände nicht entgast sind. Es ist klar, daß in diesem Falle die von den Seitenwänden eingefangenen Ionen einen Verlust für den Kollektorstrom herbeiführen, was mit anderen Worten heißt, daß I^+ zu kleine Werte annimmt. Die Tatsache, daß I^+ mit abnehmendem Gasdruck zunimmt, ist ein direkter Beweis für diese Erklärung. Andererseits findet an den nicht entgasten Wänden eine viel größere sekundäre Elektronenemission statt[1]); diese Sekundärelektronen werden folglich auch einen Teil des positiven Ionenstromes schon im Kanal neutralisieren. Je mehr aufeinanderfolgende Meßreihen aber angestellt werden, desto mehr wird auch — besonders bei kleinen Gasdrucken — die anhaftende Gashaut durch den Ionenanprall zerstört, die sekundäre Elektronenemission wird dadurch herabgesetzt und so die relative Anzahl der den Kanal durchquerenden positiven Ionen und damit auch die I^+-Werte erhöht.

Um richtige I^+-Werte zu erhalten, ist es folglich nötig, die inneren Wände des Kanals ordentlich zu entgasen und ihre Aufnahmefähigkeit für positive Ionen möglichst herabzusetzen. Dies wurde auf folgende Weise erzielt: Es wurde zwischen C_1 als Anode und den inneren Kanalwänden, wie der sie umgebenden Oberfläche der Kathodenscheibe (auf ihrer Rückseite natürlich) als Kathode eine anomale (erzwungene) Entladung erzeugt, und zwar bei solchen Gasdrucken (einige mm Hg), daß die Entladung nicht über den Bereich der Elektroden $C_1 - K$ herausgeht. Eine Entladungsdauer von 10 bis 15 Minuten genügt vollkommen. Eine zu große Entladungsdauer ist hier nicht angebracht, weil dadurch die Kanaldimensionen durch die starke Kathodenzerstäubung verändert werden können. Durch diese Behandlung wird zweierlei erzielt: Erstens wird durch die Entladung die innere Kanalwand sowohl durch Ionenaufprall, als auch durch Erwärmung entgast; zweitens bildet sich auf der Wand eine Schicht von sehr geringer Sekundäremission und sehr kleiner Aufnahmefähigkeit für positive Ionen.

Die nach einer solchen Behandlung erhaltenen Messungswerte bestätigen auch tatsächlich die vorherigen Annahmen: Die Kurven 2, 3

[1]) T. I. C âmpan, Phys. ZS. **30**, 858, 1929; **32**, 593, 1931.

und 4 der Fig. 2 geben den Bruchteil an positiven Ionen, welcher in elektrischen Gasentladungen mit normalem oder annähernd normalem Kathodenfall zur Kathode gelangt, und zwar für folgende Gase: Kurve 2 für Luft, Kurve 3 für Wasserstoff, Kurve 4 für Sauerstoff. Die Schnittpunkte dieser Kurven mit der Ordinatenachse zeigen, daß der Entladungsstrom an der Kathode sich aus folgenden Teilen zusammensetzt:

82% positive Ionen und 18% Sekundärelektronen in Luft,
86% „ „ „ 14% „ „ H_2,
94% „ „ „ 6% „ „ O_2.

Zu diesen Ergebnissen sind folgende Bemerkungen zu machen:

1. Die so erhaltenen I^+-Werte (durch besondere Behandlung des Kanals) sind reproduzierbar und hängen vom Gasdruck nur in sehr kleinem Maße ab. Es wurde nämlich bei Drucken von 0,1 bis 1,5 mm Hg gearbeitet.

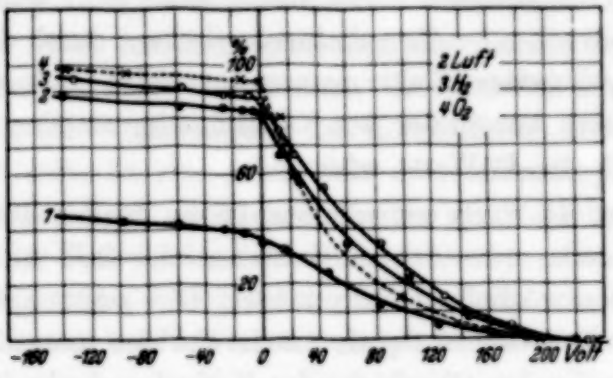


Fig. 2.

Bei den größten Drucken liegen die I^+-Werte höchstens um 5% unter jenen bei den kleinsten Drucken gemessenen. Höchstwahrscheinlich ist diese Verkleinerung von I^+ eine scheinbare, welche nicht in der Vergrößerung des Gasdruckes ihre Ursache hat; vielmehr scheint die wirkliche Ursache eine Unvollkommenheit der Versuchsanordnung und insbesondere die früher erwähnten Eigenschaften des Kanals zu sein, welche bei größeren Gasdrucken vielleicht nicht zu vernachlässigen sind, da ja zugleich der Druck im den Kanal durchquerenden Gasstrahl zunimmt (s. Bemerkung 2). Die Kühlung eines Teiles der Apparatur mit flüssiger Luft, die den Zweck hatte, das Gas von Wasserdampf, Quecksilber- und Fettdämpten frei zu halten, hatte keinen Einfluß auf die erhaltenen I^+-Werte; sie beeinflußte nur die Zündspannung und bei H_2 auch die Brennspannung.

2. Die in Fig. 2 eingetragenen gemessenen I^+-Werte sind Minimalwerte. Das wahre Verhältnis des positiven Ionenstromes zum Gesamt-

strom an der Kathode kann um 2 bis 3% größer sein, als das angegebene, und dies aus folgenden Gründen: Erstens hat der Kanal durch die oben erwähnte Behandlung seine Fähigkeit positive Ionen aufzunehmen und Sekundärelektronen abzugeben keineswegs vollkommen verloren, so daß trotzdem ein kleiner Teil der positiven Ionen im Kanal verloren gehen kann. Dieser Effekt tritt tatsächlich auf als eine ausgeprägte Abhängigkeit der I^+-Werte vom Gasdruck in dem Falle, daß mit *langen* Kanälen, z. B. 0,5 mm, gearbeitet wurde, was insbesondere in O_2 und Luft zu beobachten war. Bei einem Druck von 0,1 mm Hg sind auch in diesem Falle die I^+-Werte mit denen der Kurven 2, 3 und 4 identisch; sobald jedoch ein größerer Druck im Entladungsraum herrschte, z. B. 1 mm Hg, waren die I^+-Werte um 20 bis 40% zu klein, wie lange man auch den Kanal durch Entladung behandelte. Bei kurzem Kanal, wie im Falle der Kurven 2, 3 und 4, kann dieser Effekt ohne weiteres vernachlässigt werden. — Man muß auch noch folgendem Umstande Rechnung tragen. Der Abstand zwischen dem Schutzringe R und der eigentlichen Kathode beträgt etwa 0,5 mm. Selbstverständlich dringen positive Ionen während der Entladung auch in den Raum zwischen dem Rand der Kathode und dem des Schutzringes ein, so daß einige von ihnen die Kathode von der Seite her erreichen. Somit müßte die Kathodenoberfläche mit einem etwas größeren Wert in die Rechnungen eingehen, als ihre Stirnfläche beträgt, mit der unsere Berechnungen angestellt wurden. Dieses Eindringen der Entladung in den Spalt zwischen Kathode und Schutzring wird um so bedeutender, je größer der Gasdruck ist, bei dem sie stattfindet. Die nötige Korrektur beträgt bei Drucken von ungefähr 1 mm Hg höchstens 3 bis 4%. Dies hat wahrscheinlich ebenfalls zur Folge, daß bei diesen Drucken die Werte von I^+ um einige Prozent kleiner ausfallen, als unter 1. bemerkt wurde. Bei kleinen Drucken kann man auch diesen Effekt vernachlässigen.

3. Die in den Kurven 2, 3 und 4 eingetragenen I^+-Werte stimmen sowohl mit den theoretisch, auf Grund der Gesetzmäßigkeiten der in diesen Gasen stattfindenden Gasentladungen berechneten Werten überein, als auch mit den für positive Ionen kleinerer Geschwindigkeiten extrapolierten Versuchsergebnissen Güntherschulzes (l. c.).

Sekundäremission. Wie man dem Gange der Kurven 2, 3 und 4 aus der Fig. 2 entnehmen kann, stellen die Differenzen von 18% in Luft, 14% in H_2 und 6% in O_2 die sekundäre Elektronenemission aus der Kathode unter dem Einfluß der Entladung dar. Um zu untersuchen bzw. nachzuweisen, ob diese Sekundäremission vollkommen oder nur teilweise dem Aufprall der positiven Ionen zu verdanken ist, wurden noch folgende

Versuche angestellt. Vor dem Kollektor C_1 wurde der ringförmige Auffänger C_2 angebracht, dessen Öffnung so weit war, daß der zu C_1 fließende positive Ionenstrom gänzlich ungestört blieb. Der Kollektor C_2 konnte über das Galvanometer G_3 an verschiedene positive Spannungen gegenüber C_1 und K gelegt werden. Der Faraday-Käfig F konnte nach Belieben mit K, C_1 oder C_2 verbunden werden. Durch Anlegen eines zweckmäßigen Feldes zwischen C_1 und C_2, während C_1 geerdet ist oder ein negatives Potential gegen K hat (d. h. man befindet sich im gesättigten Teil der Kurven) bemerkt man einen Elektronenstrom im Galvanometer G_3, welcher der Sekundäremission aus C_1 unter dem Aufprall positiver Ionen entspricht. Entweder ist nun diese Sekundäremission aus C_1 sehr klein, oder es waren die zwischen C_1 und C_2 angelegten Felder nicht ausreichend, um die Elektronen genügend schnell an C_2 zu reißen, bevor sie vom Strahl der positiven Ionen neutralisiert werden; jedenfalls betrugen die in diesen Versuchen bestimmten Werte der Sekundäremission an C_1 unter dem Aufprall positiver Ionen 7 bis 10% in Luft und H_2, und in O_2 — innerhalb der Meßgenauigkeit des Galvanometers G_3 — 2 bis 3%. Aus den oben beschriebenen, wenn auch nur qualitativ zu betrachtenden Beobachtungen, kann jedenfalls gefolgert werden, daß die Differenzen von 18, 14 und 6%, welche die γ-Werte an der Kathode darstellen, nicht der allein durch Aufprall positiver Ionen entstehenden Sekundäremission zuzuschreiben sind. Höchstwahrscheinlich entsteht ein Teil der Elektronen an der Kathode durch den Photoeffekt der von der Entladung ausgesendeten Strahlung, oder auch durch Hebung der Emissivität der Kathode durch das Zusammenwirken des Ionenaufpralls und der gleichzeitig auftreffenden Strahlung.

Energie der Ionen. Was die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen anbetrifft, mit welcher sie in einer Gasentladung mit normalem Kathodenfall (in diesen drei Gasen) bei der Kathode ankommen, so können den positiven Ästen der Kurven folgende Angaben entnommen werden: Die Geschwindigkeiten der positiven Ionen erstrecken sich über einen Bereich von 0 bis ungefähr 200 Volt. Der Gang dieser Geschwindigkeitsverteilung scheint für jedes der Gase verschieden zu sein. Die mittlere Energie, mit welcher die Ionen bei der Kathode anlangen, ergibt sich zu 40 bis 60 Volt in der Entladung in O_2 und zu 60 bis 80 Volt in der Entladung in H_2. Diese Schlüsse bezüglich der Geschwindigkeitsverteilung und der mittleren Energie der Ionen können nur in dem Falle richtig sein, wenn wir annehmen, daß die Kanalwände in der Kathode keine allgemein bremsende Wirkung auf die durchlaufenden Ionen haben und ihnen nicht einen Teil der Energie rauben. Wenn aber auch eine solche Bremswirkung existiert, so kann diese

unmöglich so bedeutend sein, daß die wirklichen Werte für die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere Energie der Ionen von den in Fig. 2 wiedergegebenen stark abweichen.

Weitere Untersuchungen um die genaue Bestimmung letztgenannter Werte zu ermöglichen, sowie solche um den Anteil der zur Kathode fließenden positiven Ionen in Entladungen in anderen Gasen und mit anderen Elektrodenmaterialien zu bestimmen, sind bereits im Gange.

Der Verfasser erfüllt eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Instituts für experimentelle Physik, Herrn Prof. E. Badareu, für die materielle Unterstützung und freundlichste Überlassung der nötigen Apparate, sowie für so manche wertvollen Ratschläge und Anleitungen auch auf diesem Wege zu danken.

Cernăuți, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1934.

Voltaspannung und Thermospannung des Cu_2O.[1])

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1934.)

Ein an einem Ende von einer Metallklammer im Vakuum gehaltenes massives Stück Kupferoxydul kann erstens in seiner gesamten Länge bis etwa 400° C auf gleiche Temperatur gebracht werden; zweitens läßt sich die Klammer erhitzen, während das freie Ende auf konstanter Temperatur bleibt; drittens kann das freie Ende stärker als die Klammer erwärmt werden. In allen drei Fällen läßt sich eine Änderung der „Voltaspannung" eines Flächenelementes am freien Ende des Kupferoxyduls feststellen. Im ersten Fall wird durch Messung der Voltaspannungsdifferenz zwischen ein und demselben Stück für verschiedene Temperaturen dieselbe Größe erfaßt wie bei den früheren Messungen an aufgewachsenen Kupferoxydulproben. Das Ergebnis stimmt auch zahlenmäßig überein. Der zweite Fall mißt für verschiedene Temperaturen eine „Voltaspannungsdifferenz", die nichts anderes ist als die Thermospannung des Elementes $Cu/Cu_2O/Cu$ für die Differenz der zwei benutzten Temperaturen. Bei der dritten Art der Temperaturänderung wird die Summe der im ersten und zweiten Fall beobachteten Effekte gemessen. In einem Anhang läßt sich auf Grund der Ergebnisse sagen, daß die Thermokraft des Elementes $Cu/Cu_2O/Cu$ nicht durch die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung bestimmt ist. Allgemein ist also die Aussage, die Thermospannung sei die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannungsdifferenz, nicht berechtigt.

Die bisherigen Versuche über Voltaspannungen an Cu_2O im Vakuum erstreckten sich auf Proben, die noch auf dem Mutterkupfer aufgewachsen waren. Bei gleichmäßiger Temperaturerhöhung der ganzen Cu_2O-Schicht wurde eine reproduzierbare Änderung der Voltaspannung festgestellt[2]). Nach der Berechnung der Thermospannung des Cu_2O ist infolge des Elektronenkonzentrationsgefälles im ungleich erwärmten Cu_2O-Stück ein Volumeneffekt zu erwarten, der einen besonders großen Anteil zur Gesamtspannung liefert[3]). Um nun die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung und die Thermospannung an ein und demselben massiven Stück zu beobachten, muß die Cu_2O-Probe im Vakuum gleichmäßig heizbar sein, sich außerdem aber ein Temperaturgefälle im Cu_2O herstellen lassen.

---

[1]) Erlanger Habilitationsschrift 5. Teil. Teil 1, 2 und 6 erscheinen in den Erlanger Ber. 3, 4 und 5 in der ZS. f. Phys. — [2]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **90**, 576, 1934. — [3]) G. Mönch, ebenda **83**, 247, 1934.

Versuchsrohr. Das Versuchsrohr (Fig. 1) enthielt eine durch Wärmeleitung heizbare Klammer A für das Cu_2O-Stück. Ein zweiter heizbarer Kupferblock umgab das freie Ende des Cu_2O-Stückes, ohne es zu berühren[1]). Dieses Kupferstück B_2 diente als zweite Blende für das durch B_1 austretende und auf das Cu_2O treffende Elektronenbündel, wie auch als Ofen zur Heizung des in ihn hineinragenden Cu_2O-Stückes. Die Temperatur von A konnte

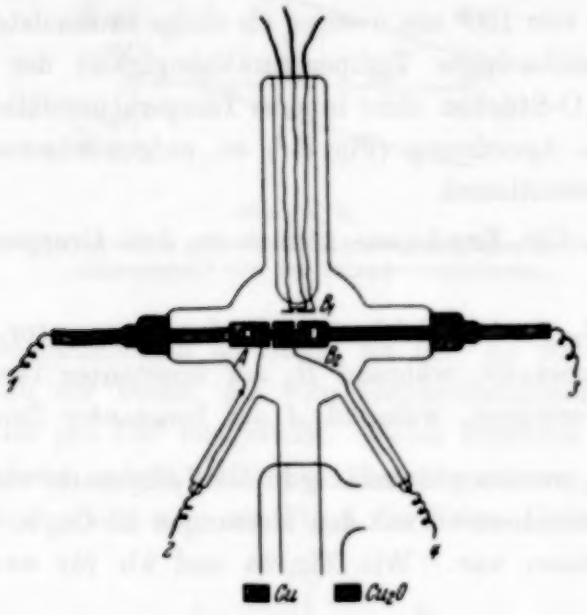


Fig. 1.
Skizze des Versuchsrohres zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung, Thermospannung und der Summe dieser beiden Effekte an grobkristallinen Cu_2O-Stücken.

am Thermoelement, den Drähten 1 und 2, von B_2 an 3 und 4 bestimmt werden. Eine unmittelbare Messung der Temperatur am freien Ende des Cu_2O-Stückes war nicht vorgesehen. Sie wurde als unwesentlich verschieden von der Temperatur der Blende B_2 angenommen. Die hierdurch eingehende Ungenauigkeit konnte durch geringe Entfernung des Kupferoxyduls von B_2 und sehr langsame Temperaturänderung sicher auf einen unbedeutenden Betrag herabgesetzt werden, wobei als günstiger Umstand die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Kupferoxyduls hinzukam. Das Meßverfahren war hier wie stets bisher die Kennlinienmethode.

---

[1]) Der Kupferstab für B_2 war am Kugelrohr senkrecht zur Bildebene nach hinten angebracht. Gegenüber von A, an der Stelle, wo in der Abbildung die Einschmelzung für B_2 gezeichnet ist, befand sich ein Rohr (3 cm Durchmesser), außerdem ein zweites, senkrecht zur Bildebene nach vorn, die zum Einsetzen der Cu_2O-Stücke in die Klammer A dienten.

Die Zuleitungsdrähte zur Glühkathode wurden im fließenden Wasser gekühlt. Die Blende B_2 durfte während des Versuches, bei dem sie verschiedene Temperaturen annahm, ihre Voltaspannung gegenüber den anderen Elektroden nicht verändern. Da sie wie ein Gitter im Dreielektrodenrohr angeordnet ist, hätte sie dadurch den Anodenstrom stark beeinflussen und eine Änderung der Voltaspannung vortäuschen können. Dieser Fehler scheidet aber aus, weil sich die Voltaspannung der Metalle mit der Temperaturerhöhung von 100° um weniger als einige tausendstel Volt ändert[1]), und die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung an massiven Cu_2O-Stücken ohne inneres Temperaturgefälle mit der früher in einer anderen Anordnung (Fig. 3)[2]) an aufgewachsenen Cu_2O-Proben gemessenen übereinstimmt.

Ergebnisse. Die Ergebnisse können in drei Gruppen unterschieden werden:

1. A und B_2 werden gleichmäßig in der Temperatur verändert.
2. A wird erwärmt, während B_2 auf konstanter Temperatur bleibt.
3. B_2 wird erwärmt, während A auf konstanter Temperatur bleibt.

1. A und B_2 werden gleichmäßig in der Temperatur verändert. Dieser Versuch ist gleichbedeutend mit den Messungen an Cu_2O, das auf Mutterkupfer aufgewachsen war. Wie Fig. 2a und 2b für zwei verschiedene

Fig. 2a, b.
Beispiele für die Zunahme der Elektronenabstoßung der Oberfläche von Cu_2O-Stücken mit der Temperatur.

Proben zeigen, wird durch die Erwärmung die Stelle, auf die die Elektronen treffen, um etwa 0,15 Volt pro 100° negativer (Elektronen abstoßend).

2. A wird erwärmt, während B_2 auf konstanter Temperatur bleibt. Da zur Vermeidung störender Gasbeladungen keine Elektrode auf eine

---

[1]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **90**, 433, 1934. — [2]) G. Mönch, ebenda **90**, 576, 1934.

Temperatur gebracht werden darf, die niedriger als die Temperatur der Gefäßwand ist, wurde B_2 während des Versuches auf etwa 100° C gehalten. Die Beeinflussung der ungleich temperierten Elektroden aufeinander ließ sich als so gering beobachten, daß sie vernachlässigt werden kann[1]). Fig. 3a, b

Fig. 3a, b.
Als Voltaspannungsdifferenzen gemessene Thermospannungen an Cu_2O-Stücken in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz.

enthalten die Beobachtungen an Stück Nr. 15. Es wird eine Änderung des Potentials an der Stelle, die vom Elektronenstrahl getroffen wird, um etwa 0,15 Volt pro 100° festgestellt. Dieses Ergebnis ist bekannt. Es wird nichts anderes erfaßt, als die Thermospannung eines Elements $Cu/Cu_2O/Cu$. Das ersieht man aus Fig. 4, der Skizze eines Thermoelements

Fig. 4.
Hilfsfigur zur Verdeutlichung, wie durch Messungen von Voltaspannungen Thermospannungen erfaßt werden können.

$Cu/Cu_2O/Cu$, dessen Thermospannung die Potentialdifferenz $P_{II} - P_I$ ist. Denkt man sich nun das Element an der Stelle S zerschnitten und die Stellen I und II zusammengefügt, so ist die Potentialdifferenz zwischen den Stellen 2 und 1 die oben als Voltaspannung gemessene Differenz $P_2 - P_1$. $P_2 - P_1$ ist gleich $-(P_{II} - P_I)$[2]). Daß hierbei der Teil I bis 1 das

---

[1]) Der Kupferstab, der im Vakuum die Blende B_2 trägt, konnte außerhalb des Versuchsrohres auch während der Messung mit einer Stichflamme erwärmt werden, ohne daß sich ein störender Einfluß auf das Elektrometer zeigte. —
[2]) Deswegen wurde in Fig. 3a, b das Vorzeichen der Spannung geändert. — Die Messung selbst stellte mit zunehmender Temperatur der Klammer A eine Vergrößerung des Elektronenstromes fest. Die Meßstelle, an der die Elektronen in das Cu_2O eintreten, wurde also positiver.

gleiche Stück wie II bis 2 ist, an dem P_1 und P_2 zeitlich nacheinander gemessen werden, ändert grundsätzlich nichts.

3. B_2 wird erwärmt, während A auf konstanter Temperatur bleibt. Die Temperaturabhängigkeit (Fig. 5) beträgt ungefähr 0,3 bis 0,4 Volt pro 100°. Die Meßstelle wird mit steigender Temperatur negativer. Zum

Fig. 5. Beispiel einer Messung, die als Summe die in Fig. 2a, b und Fig. 3a, b wiedergegebenen Temperaturabhängigkeiten erfaßt.

Unterschied von den Messungen unter 1 ist hier innerhalb des Cu_2O noch eine Temperaturdifferenz vorhanden.

Während bei Metallen ein Temperaturgefälle im Material an den Leiterenden praktisch keine meßbare Spannung hervorruft, zeigt Cu_2O nach obigem Versuch 3 einen großen „inneren" Thermoeffekt. Nach dem Ergebnis eines früheren Berechnungsversuches[1]) erklärt sich der Volumeneffekt durch die im gleichen Cu_2O-Stück verschiedene, durch das Temperaturgefälle bedingte Elektronenkonzentration. Es müßte sich demnach an den ungleich erwärmten Enden eines isoliert aufgestellten Cu_2O-Stückes außer einer temperaturabhängigen Voltaspannungsdifferenz noch eine „innere" Thermospannung beobachten lassen.

Dieser Versuch wurde im Anschluß an obige Messungen ausgeführt und die Ergebnisse bereits veröffentlicht[2]). Vorversuche hierzu benutzten das Prinzip der polarisierten Elektrometernadel. Da hierbei Störungen durch Luftströmungen auftraten und die Apparatur im Vakuum sehr umständlich zu werden drohte, wurde nur die Methode der statischen Spannungsmessung mittels Gegenelektroden durchgeführt. Diese Elektroden bestanden aus Metall und waren mit dem Cu_2O durch eine ionisierte Luftstrecke (Einwirkung von Radiothor) leitend verbunden.

---

[1]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 247, 1933. — [2]) G. Mönch u. St. Stechhöfer, ebenda **84**, 59, 1933.

Ist die Thermospannung bestimmt durch die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung?

Die vorstehenden Ergebnisse lassen eine Erörterung zu, ob es berechtigt ist, die Thermospannung als temperaturbedingte Änderung der Voltaspannung anzusehen. Die Voltaspannung ist ein Oberflächeneffekt und damit müßte, falls der Zusammenhang mit der Thermospannung zu Recht besteht, auch der Thermoeffekt ein Grenzflächeneffekt sein. Die klassische Beziehung für die Größe der Thermospannung (wie sie etwa für Cu_2O anzunehmen ist) lautet:

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon}\int_P^Q T\frac{\partial \ln n}{\partial x}\,\mathrm{d}x = \frac{k}{\varepsilon}[T\ln n]_P^Q - \frac{k}{\varepsilon}\int_P^Q \ln n\,\frac{\partial T}{\partial x}\,\mathrm{d}x.$$

Sofern die Elektronenkonzentration n innerhalb ein und desselben Leiterteiles (gleiches Material) konstant ist, wird die Thermokraft allein durch die Temperaturdifferenz der Lötstelle und den Sprung der Elektronenkonzentration an den dort befindlichen Grenzflächen bedingt sein. Ist jedoch n noch temperaturabhängig und somit eine von T abhängige Veränderliche, dann kommt zu dem Flächen- noch ein Volumeneffekt hinzu, dessen Größe durch die Art der Abhängigkeit $n\,(T)$ bzw. $n\,(x, T)$ bestimmt sein wird.

Macht sich mit dem Temperaturgefälle eine Spannung (Thermoeffekt) bemerkbar, die bei Änderung der Temperatur von Oberflächen als zeitliche Änderung des Voltaeffektes nicht zu beobachten ist, dann enthält der Thermoeffekt einen Bestandteil, der nicht durch die Temperaturabhängigkeit des Voltaeffektes bedingt ist. Daß dieser an das Temperaturgefälle im homogenen, wenn auch polykristallinen Stoff gebundene Anteil manchmal der wesentliche sein kann, zeigt die Thermokraft des Kupferoxyduls[1]).

Cu_2O ist ein gutes Beispiel gegen die Thermo- und Voltaspannung verknüpfende Aussage. Wenn die Thermospannung hier vorwiegend ein Volumeneffekt ist und auch neben diesem die Voltaspannung als ein Oberflächeneffekt auftritt, dann haben hier Voltaspannung und Thermospannung im wesentlichen getrennte Ursachen.

---

[1]) G. Mönch u. St. Stechhöfer, a. a. O.

Metalle kann man als Beispiel für eine gegenseitige Bedingtheit von Thermo- und Voltaspannung anführen, da beide Effekte durch Grenzschichten bestimmt sind und der Volumeneffekt praktisch verschwindet. Ganz allgemein gesprochen kann also die Thermospannung *nicht* als die Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur bezeichnet werden.

Der Großzügigkeit von Herrn Prof. Gudden habe ich es zu verdanken, daß mir neben den Assistentenpflichten genügend Zeit für eine selbständige, langwierige und im Erfolg besonders ungewisse Arbeit blieb. Zu besonderem Dank bin ich Herrn Prof. P. Pringsheim für die Überlassung seines eigenen Quadrantenelektrometers verpflichtet. Den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H., Nürnberg, danke ich für die kostenlose flüssige Luft.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen[1]).

VII. Das Rubidiumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(4p)^6$-Schale (Rb I^b).

Von **H. Beutler** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Anhang: Vergleich der Röntgen-Absorption der $(4p)^6$-Schale des Rb im festen Zustand mit dem Rb I^b-Spektrum.

Auf dem Kontinuum einer He-Entladung als Hintergrund werden in Rb-Dampf etwa 40 Absorptionslinien aufgenommen und vermessen, die weit jenseits der Seriengrenze des Rb I-Spektrums (2967 Å) bei 800 bis 600 Å liegen. Alle Linien — bis auf zwei sehr schwache — können in ein Termschema eingeordnet werden, dessen Grenzen die vier Terme $(4p)^5\,5s$ des Rb^+ sind. Die Ordnung in Einzelserien kann infolge starker Unregelmäßigkeiten in den Rydberg-Nennern und in den Intensitäten nicht für alle Linien durchgeführt werden. Die längstwelligen Linien führen zu den Termen $^2P^0_{3/2,\,1/2}\,(4p)^5\,(5s)^2$, kürzerwellige zu den Termen aus $(4p)^5\,5s\,ms$ und $(4p)^5\,5s\,md$. Es liegt also die Anregung eines $(4p)$-Elektrons aus dem neutralen Rb-Atom $(4p)^6\,5s$ bei unverändertem Valenzelektron durch Lichtabsorption vor. Die Linien sind fast sämtlich scharf. Es gelingt, sie in ein Termschema einzuordnen, das Rb I^b genannt wird. — In der Röntgen-Nomenklatur entspricht es dem $N_{II,\,III}$-Absorptionsspektrum. Ein Vergleich der Übergänge eines Elektrons 1. von der $(4p)^6$-Schale nach $5s$ im neutralen freien Atom mit 2. von der gleichen Schale im Rb^+-Ion eines Kristalls (Rb-Salz oder Metall) in ein freies Niveau im Gitter ergibt etwa gleiche Energiebeträge für beide Prozesse.

An Rb-Dampf wurden die ersten Versuche[2]) über die Absorption aus der Anregung innerer Elektronen durchgeführt, da eine systematische Abschätzung ergab, daß bei diesem Element die Aussichten für die Auffindung solcher Spektren am günstigsten waren. Aus der Lage des Bogenspektrums und der tiefsten Terme des Funkenspektrums des Rb war abzuleiten, daß die niedrigsten Glieder der Absorptionsserie — die ja immer

---

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys.. I. Allgemeiner Teil: **86**, 495, 1933; II. Hg I^b: **86**, 710, 1933; III. Cd I^b: **87**, 19, 1934; IV. Zn I^b: **87**, 176, 1934; V. K I^b: **87**, 188, 1934; VI. Cs I^b: **88**, 25, 1934. — [2]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 673, 1932.

am intensivsten sind — mit Sicherheit im Bereich des He-Kontinuums von 1000 bis 600 Å zu erwarten sind, das nach den damals vorliegenden Versuchen von Hopfield[1]) für die günstigste im fernen Ultraviolett zugängliche Lichtquelle gehalten werden mußte. Ferner ist die Seriengrenze des Rb-Bogenspektrums weit entfernt und das zugehörige Kontinuum längst abgeklungen, so daß infolge nur geringer Autoionisations-Wahrscheinlichkeit die Absorptionslinien mäßig scharf sein können. Endlich waren keine Komplikationen des Spektrums aus der gleichzeitigen Anregung von zwei äußeren Elektronen (wie sie bei Hg, Cd, Zn auftreten könnten) zu befürchten.

Die Einordnung der stärksten Linien wurde bereits mitgeteilt[2]).

Experimentelles. Das zur Lichtabsorption verwendete Rb-Metall (Kahlbaum) wurde durch Umschmelzen unter N_2 von den Krusten befreit, dann zur Entfernung von Gasen (und K und Cs) viermal im Vakuum destilliert. Etwa 0,2 g wurden mittels eines Vakuum-Aufschlageventils in das Absorptionsrohr der Apparatur (siehe Teil I) hineingeschmolzen. Der Dampfdruck wurde bei 10^{-3} bis 0,9 mm (entsprechend den Temperaturen 150 bis 290° C) gehalten. Die Aufnahmen zeigen 35 Absorptions-

Fig. 1. Aufnahme des Rubidium-Absorptionsspektrums auf dem Kontinuum der He-Entladung (bei variablem Rb-Dampfdruck).

linien (siehe Fig. 1), die fast sämtlich recht scharf sind. Die Vermessung erfolgte in der früher angegebenen Art auf $\pm$ 0,04 Å genau. Kalium- oder Cäsiumlinien (vgl. Teil V und VI) wurden nicht gefunden.

In der Tabelle 1 sind die Linien, nach der Wellenlänge geordnet, mit Angabe der Intensität, Wellenzahl und (vermutlichen) Zuordnung verzeichnet.

---

[1]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **35**, 1133; **36**, 784, 789, 1930; Astrophys. Journ. **72**, 133, 1930. — [2]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 673, 1932.

Tabelle 1.
Verzeichnis der Linien des Rubidiums und der daraus abgeleiteten Terme des Rb I^b-Spektrums.

Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl	Zuordnung	Grenze [1]	Effektive Quantenzahl	Term
(50)	809,72	123 499	$(4p)^5_{3/2}\,(5s)^2\ {}^2P_{3/2}$	*A*	1,5876	43 538
(30)	767,34	130 320	$(4p)^5_{1/2}\,(5s)^2\ {}^2P_{1/2}$	*D*	1,5307	46 837
(1) *df*	720,59	138 776	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,4d$	*A*	1,9705	28 261
(3) *df*	714,74	139 911		*B*	1,9570	28 654
(10)	687,09	145 542		*A*	2,2594	21 495
(12)	684,71	146 048		*A*	2,2865	20 989
(1)	681,32	146 775		*B*	2,2441	21 790
(0)	678,74	147 332		*A*	2,3604	19 705
(3)	677,59	147 582	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,4d\,({}^4F_{3/2})$	*C*	1,9801	27 987
(1)	671,55	148 909	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,4d$	*B*	2,364	19 656
(20)	658,94	151 758	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,6s\ {}^2P_{3/2}$	*A*	2,680	15 279
(5)	656,27	152 377	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,6s\,({}^4P_{3/2}?)$	*B*	2,604	16 188
(10)	654,93	152 688	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,4d$	*D*	2,118	24 469
(5)	653,69	152 977	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,6s\,({}^2P_{1/2}?)$	*B*	2,653	15 588
(0)?	651,81	153 420	—	—	—	—
(4)	649,17	154 044	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,4d$	*D*	2,179	23 113
(0)	648,24	154 264	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,5d$	*A*	2,931	12 773
(1) *df*	645,38	154 947	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,4d\,(?)$	*D*	2,223	22 210
(3)	639,77	156 306	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,5d$	*B*	2,992	12 259
(5) *dp*	637,04	156 976		*A*	3,303	10 061
(0)	635,42	157 377		*A*	3,374	9 660
(3)	633,93	157 747		*B*	3,185	10 818
(10)	630,83	158 521	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,6s\,(?{}^4P_{1/2})$	*C*	2,531	17 048
(0)?	628,65	159 072	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,5d$	*B*	3,400	9 493
(10) *dp*	628,10	159 210	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,7s\ {}^2P_{3/2}$	*A*	3,744	7 827
			$(4p)^5_{1/2}\,5s\,6s\ {}^2P_{1/2}$	*D*	2,473	17 947
(0)	624,75	160 065	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,7s\,({}^4P_{3/2}?)$	*B*	3,593	8 500
(3)	621,15	160 991	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,6s\ {}^2P_{3/2}$	*D*	2,605	16 166
(5)	620,32	161 207	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,6d$	*A*	4,338	5 830
(5)	619,39	161 448		*A*	4,431	5 589
(4) *dp*	614,16	162 823	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,6d$	*B*	4,372	5 742
			$(4p)^5_{3/2}\,5s\,7d$	*A*	5,104	4 214
(5)	612,08	163 377	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,5d$	*C*	3,000	12 192
(0)	611,61	163 504	$(4p)^5_{3/2}\,5s\,8s\,(?{}^4P_{3/2})$	*B*	4,656	5 061
(0) *df*	609,18	164 156	—	—	—	—
(5)	607,15	164 704	$(4p)^5_{1/2}\,5s\,5d$	*D*	2,969	12 453

[1]) Die Bezeichnung *A*—*D* der Grenzen bedeutet die Terme $^{3,1}P$ aus $(4p)^5\,5s$ des Rb^+, und zwar in der Höhe über dem Grundterm ^2S des Rb:

A: $^3P_2 = 167\,037\ cm^{-1}$, *B*: $^3P_1 = 168\,565$ } $(4p)^5_{3/2}\,5s$

C: $^3P_0 = 175\,569\ cm^{-1}$, *D*: $^1P_1 = 177\,157$ } $(4p)^5_{1/2}\,5s$

Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl	Zuordnung	Grenze	Effektive Quantenzahl	Term
(1) dp	605,77	165 080	$(4p)^5_{1/2}\ 5s\,5d$	D	3,014	12 077
(0)	604,07	165 544	?	D	3,074	11 613
(5) dp?	602,20	166 058	$(4p)^5_{1/2}\ 5s\,5d$	D	3,144	11 099
(8)?	599,42	166 829	$4p^5_{1/2}\ 5s\,7s\ (^4P_{3/2}?)$	C	3,543	8 740
(5)?	594,61	168 178	$4p^5_{1/2}\ 5s\,7s\ (^2P_{1/2}?)$	D	3,496	8 979

Deutung. Das Bild des Spektrums (Fig. 1) zeigt nicht die schöne Regelmäßigkeit, die in den langen Serien mit monoton abnehmender Intensität bei Hg, Zn und Cd die Analyse erleichtert und sichert. Die „langwelligen" Linien sind leicht zu identifizieren, die kürzerwelligen (< 650 Å) kaum. Es zeigen sich die berüchtigten Schwierigkeiten der Edelgasspektren[1]), starke Störungen und unregelmäßige Intensitäten, und zwar in noch verstärktem Maße. Dies ist verständlich, da die $(p)^6$-Edelgasschale angeregt wird und zusätzlich noch das unveränderte „Valenz"-Elektron des Alkaliatoms vorhanden ist. Die Mannigfaltigkeit der Terme wird dadurch erhöht, statt einer zweifachen Grenze (in den Edelgasspektren) ist eine vierfache vorhanden, und die Möglichkeiten für gegenseitige Störungen der Terme sind beträchtlich vermehrt.

Ferner leidet die Analyse darunter, daß die vier Seriengrenzen des Rb bei 598 bis 565 Å schon jenseits des Kontinuums aus der He-Entladung gelegen sind, so daß die Serien nicht bis zu hohen Gliednummern zu verfolgen sind. Die deshalb zur Klärung der systematischen Fragen an Cäsium (Teil VI) durchgeführten Aufnahmen, welche die Grenzen des Cs I^b überstreichen, zeigten aber, daß dort die höheren Glieder der Rydberg-Serien nur sehr schlecht entwickelt sind, so daß vermutlich der Gewinn für die Analyse des neuen Rb-Spektrums auch durch Beobachtungen seiner Absorption unter 600 Å nur gering sein würde.

Es gelang, *fast sämtliche beobachteten Linien* (35) *in das Termschema einzuordnen, das aus der Anregung eines* $(4p)$*-Elektrons der Konfiguration* $(4p)^6\,5s$ gemäß der Hundschen Theorie zu erwarten ist; wir nennen es Rb I^b.

Da für starke Absorptionen die Regel $\Delta l = \pm 1$ für ein einzelnes Elektron gilt, entstehen Termserien aus den Konfigurationen

$$(4p)^5\,5s\ ms \quad \text{und} \quad (4p)^5\,5s\ md,$$

die zu den Grenzen

$$(4p)^5\,5s,\ {}^3P^0_{2,1,0} \text{ und } {}^1P^0_1$$

[1]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932.

des Rb II-Spektrums konvergieren. Diese Terme sind aus der Analyse von Laporte, Miller und Sawyer[1]) in ihrer Lage relativ zum $(4p)^6\,{}^1S_0$-Grundterm des Rb^+ gut bekannt. Zu diesen Zahlen addieren wir die Ionisierungsspannung $Rb\,(4p)^6\,5s \rightarrow Rb^+\,(4p)^6$ (aus dem Rb I-Spektrum) und erhalten so die Konvergenzgrenzen der beobachteten Absorptionsserien[2]) gemäß $[(4p)^6 5s \rightarrow (4p)^6] + [(4p)^6 \rightarrow (4p)^5 5s] = (4p)^6 5s \rightarrow (4p)^5 5s$.

	Über $^1S_0$ des Rb^+	Über $^2S_{1/2}$ des Rb		
$(4p)^5_{3/2}\,5s$ $\begin{cases} {}^3P_2 \\ {}^3P_1 \end{cases}$	133 347 cm^{-1} 134 875	167 037 cm^{-1} 168 565	(A) (B)	(1)
$(4p)^5_{1/2}\,5s$ $\begin{cases} {}^3P_0 \\ {}^1P_1 \end{cases}$	141 879 143 467	175 569 177 157	(C) (D)	

1. Anregung $4p \rightarrow ms$. Das entstehende ms-Elektron kann sich mit dem im neutralen Rb-Atom vorhandenen $5s$-Elektron im allgemeinen zu $^1S_0$ oder $^3S_1$ zusammenfügen; nur für den Fall $m = 5$ ist wegen des Pauli-Prinzips lediglich $(5s)^2 \equiv {}^1S_0$ möglich. Der Rumpf $(4p)^5$ kann als $^2P^0_{3/2}$ oder $^2P^0_{1/2}$ zurückbleiben. Die entstehenden Konfigurationen bilden Terme, deren Anzahl aus der Annahme einer (LS)-Kopplung abzuleiten ist:

$$(4p)^5 \cdot 5s\,ms = {}^2P^0_{3/2,\,1/2} + \begin{cases} {}^1S_0 \\ \text{oder } {}^3S_1 \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} {}^2P^0_{3/2,\,1/2} \\ {}^2P^0_{3/2,\,1/2};\ {}^4P^0_{5/2,\,3/2,\,1/2}, \end{matrix}$$

von denen nur $^4P^0_{5/2}$ infolge der Kombinationsregel $\Delta J = \pm 1$ nicht durch Absorption aus ($^2S_{1/2}$-)Rb entstehen kann; das Verbot für ΔS hat bei der auftretenden (jj)-Kopplung (wie in den Spektren der schweren Edelgase) keine Bedeutung. Es sind also sechs Termserien zu erwarten, deren einzelne Konvergenzgrenzen leicht ableitbar sind, indem zu den J-Zahlen der Grenzterme der Wert $j = {}^1/_2$ des ms-Elektrons hinzugefügt wird; wir vervollständigen dieses Schema (2) um die Zuordnungen nach (LS)-Werten, die schon in Teil VI[3]) (unter der Annahme einer „gemischten" Kopplung in den tiefen Termen) für die einzelnen $^2P^0$- und $^4P^0$-Serien zu den einzelnen Grenztermen nach der Theorie von Hund gewonnen wurden*). Die Bezeichnung der Multiplizität hat für die höheren Serienglieder keine Bedeutung mehr.

---

[1]) O. Laporte, G. R. Miller u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **38**, 843, 1931. — [2]) Vgl. Teil I, Fig. 1. — [3]) Vgl. ZS. f. Phys. **88**, 32, 1934. — *) Die Zuordnung von $(4p)^5_{3/2}\,6s\,ms\,{}^2P^0_{3/2}$ zur Grenze $^3P^0_2$ und $^4P^0_{3/2}$ zu $^3P^0_1$ ist nicht zweifelsfrei, auch die umgekehrte Zugehörigkeit wäre möglich.

	$(4p)^5_{^3/_2}\,6s$		$(4p)^5_{^1/_2}\,6s$		
$(4p)^5\,6s$ . .	$^3P^0_2$	$^3P^0_1$	$^3P^0_0$	$^1P^0_1$	
	2	1	0	1	
$(4p)^5\,6s\,m\,s$	$^5/_2$ $^3P^0_{5/2}$	$^3/_2$ $(^2P^0_{3/2}$	$^3/_2$ $^4P^0_{3/2})^*$	$^1/_2$ $^2P^0_{1/2}$	$^1/_2$ $^4P^0_{1/2}$	$^1/_2$ $^2P^0_{1/2}$	$^3/_2$ $^2P^0_{3/2}$
$6s\,m\,s$	$^3S_1$	$(^1S_0$	$^3S_1)$	$^3S_1$	$^3S_1$	$^1S_0$	$^3S_1$
$(4p)^5$		$^2P^0_{3/2}$				$^2P^0_{1/2}$	

(2)

Da — wie oben erwähnt — $(5s)^2 \equiv {}^1S_0$ ist, so sind als tiefste Terme nur $(4p)^5_{^3/_2,\,^1/_2}\,(5s)^2 \equiv {}^2P^0_{^3/_2,\,^1/_2}$ möglich. Die zu ihnen führenden Linien treten sehr intensiv auf; es sind, wie in K I^b und Cs I^b, die beiden längstwelligen Linien in unserem Spektralgebiet: bei 809,72 und 767,34 Å; die oberen Terme liegen entsprechend 123500 und 130320 cm^{-1} über $(4p)^6\,5s^2S_{^1/_2}$ des Rb.

Diese beiden Terme stehen in naher Beziehung[1]) zu dem Grundzustand des Bromatoms, dessen Konfiguration $(4p)^5$ mit „verkehrt" liegendem Dublett $^2P^0_{^3/_2,\,^1/_2}$ ist.

In dem folgenden Schema (3) vergleichen wir die Aufspaltungen $\Delta\nu$ aus $(mp)^5$ der Halogenatome[2]) mit jenen $(mp)^5\,(m+1)\,s$ der Edelgasspektren[3]) $(^3P^0_1 - {}^1P^0_1)$ und mit den Werten der $\Delta\nu$ in den I^b-Spektren aus $(mp)^5\big((m+1)\,s\big)^2\,{}^2P^0_{3/2} - {}^2P^0_{1/2}$:

		$m=3$ cm^{-1}	$m=4$ cm^{-1}	$m=5$ cm^{-1}
$\Delta\nu\,(mp)^5$	$^2P^0_{3/2} - {}^2P^0_{1/2}$	Cl: 881	Br: 3685	J: 7600
$\Delta\nu\,(mp)^5\,(m+1)\,s$	$^3P^0_1 - {}^1P^0_1$	Ar: 1649	Kr: 4930	Xe: 9140
$\Delta\nu\,(mp)^5\big((m+1)s\big)^2$	$^2P^0_{3/2} - {}^2P^0_{1/2}$	K: 2096	Rb: 6820	Cs: 9810

(3)

Der Gang von $\Delta\nu$ in den Spalten $m=3$, $=4$, $=5$ zeigt jedesmal dieselbe Abstufung; wenn auch die Verhältniszahlen etwas verschieden sind, so ist doch kein Zweifel, daß die richtigen Terme in den I^b-Spektren gefunden wurden.

---

* Siehe Fußnote S. 135. — [1]) Vgl. Teil V. — [2]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926. — [3]) W. F. Meggers u. C. J. Humphreys, Bur. of Stand. Journ. of Res. **10**, 427, 1933.

Der Vergleich der Termwerte des Rb I^b mit jenen des Rb I und Sr I für die Anlagerung eines 5 s-Elektrons, den wir analog stets für die Abschätzung des I^b-Spektrums durchführten, ergibt:

$m\,l$	Rb I $(4\,p)^6\,m\,l$	Rb I^b $(4\,p)^5_{3/2,\,1/2}\,5\,s\,m\,l$	Sr I $(4\,p)^6\,5\,s\,m\,l$
$+\,5\,s$	33 684 cm^{-1}	43 538 cm^{-1} 46 837	45 925,6 cm^{-1}

(4)

Auch hier ist eine vorzügliche Annäherung der Terme des I^b-Spektrums durch jene des Bogenspektrums des im periodischen System folgenden Elements vorhanden.

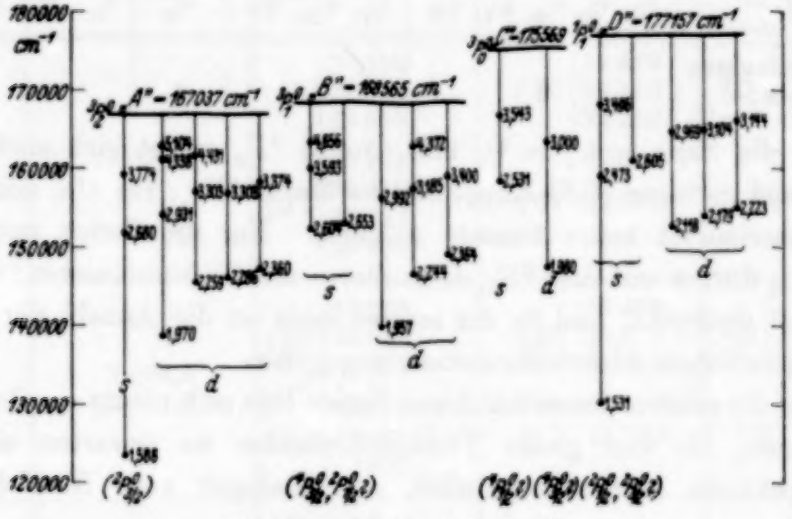


Fig. 2. Termschema des Rb I^b.

Die Zahlen neben den Termen sind effektive Quantenzahlen. Die Ordinaten geben die Energie in cm^{-1} über dem Grundterm $^2S_{1/2}$ des Rb I an.

Die Konfiguration $(4\,p)^5\,5\,s\,6\,s$ ist in der vollen Multiplizität zu erwarten: je zwei Terme ($^2P_{1/2,\,3/2}$) und je ein Term ($^4P_{1/2,\,3/2}$), für die sämtlich mittelstarke Linien gefunden wurden. Auch einige Linien zu höheren Termen aus $(4\,p)^5_{3/2}\,5\,s\,7s$ und $(4\,p)^5_{1/2}\,5\,s\,8\,s$ wurden noch aufgefunden; wegen der Einzelheiten sei auf das Linienverzeichnis (Tabelle 1), auf den Termvergleich (Tabelle 2) und das Termschema (Fig. 2) verwiesen.

b) Anregung $4\,p \rightarrow m\,d$. Daraus entstehen Terme der Konfiguration $(4\,p)^5\,5\,s\,m\,d$, deren Mannigfaltigkeit übersehen werden kann, wenn

$$(4\,p)^5 \text{ zu } {}^2P^0_{3/2,\,1/2} \text{ und } 5\,s\,m\,d \text{ zu } {}^{3,1}D$$

zusammengefaßt werden; es ergeben:

$$^2P^0_{3/2,\,1/2} + {}^1D = {}^2P, {}^2D, {}^2F$$

und

$$^2P^0_{3/2,\,1/2} + {}^3D = {}^{4,2}P, {}^{4,2}D, {}^{4,2}F.$$

Die Konvergenzgrenzen sind wieder die gleichen Terme $(4\,p)^5\,5\,s = {}^{3,1}P^0$ des Rb II-Spektrums wie für die $(4\,p)^5\,5s\,ms$-Serien. Aus diesen erhält man die Serienmannigfaltigkeit durch Zufügung des $d_{3/2}$- bzw. $d_{5/2}$-Elektrons; es seien (5) lediglich die J-Werte angegeben, da eine Bedeutung für L und S nicht vorzuliegen scheint:

	$^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$	$^1P_1$
$+\,d_{3/2}$	$^7/_2$, $^5/_2$, **$^3/_2$**, **$^1/_2$**	$^5/_2$, **$^3/_2$**, **$^1/_2$**	**$^3/_2$**	$^5/_2$, **$^3/_2$**, **$^1/_2$**
$+\,d_{5/2}$	$^9/_2$, $^7/_2$, $^5/_2$, **$^3/_2$**, **$^1/_2$**	$^7/_2$, $^5/_2$, **$^3/_2$**	$^5/_2$	$^7/_2$, $^5/_2$, **$^3/_2$**
Zahl der erlaubten Serien:	4	3	1	3

(5)

Für die Serie mit $j = {}^3/_2$ zur Grenze $^3P_0$ ergibt sich auch bei verschwindend geringer (LS)-Kopplung die Natur $^4F_{3/2}$, für alle anderen Absorptionsserien ist keine Aussage möglich. Nur die Serien mit $J = {}^3/_2$ oder $= {}^1/_2$ dürfen mit dem $^2S_{1/2}$-Grundterm des Rb kombinieren; diese sind in (5) fett gedruckt, und in der letzten Zeile ist die Anzahl der zu jeder Grenze möglichen Absorptionsserien angegeben.

Über die *relative Intensität* dieser Serien läßt sich nichts aus der Theorie vorhersagen, als daß große Verschiedenheiten zu erwarten sind. Im Rb II-Spektrum läßt sich nämlich ein Analogon zum Rb I^b-Spektrum in der Gruppe:

$$\text{Rb II:}\quad (4\,p)^6 \to (4\,p)^5\,4\,d,$$
$$\text{Rb I}^b\text{:}\quad (4\,p)^6\,5\,s \to (4\,p)^5\,5\,s\,4\,d$$

aufweisen, wobei ebenfalls ein $4\,p$- in ein $4\,d$-Elektron unter optischem Übergang umgebildet wird. Die Gruppe $(4\,p)^5\,4\,d$ zerfällt in Terme $^{1,3}P, D, F$, ergibt also drei Terme mit $J = 1$ ($^1P_1$, $^3P_1$, $^3D_1$), die bei der vorherrschenden (jj)-Kopplung mit dem $(4\,p)^6\,{}^1S_0$-Grundterm (Rb^+) kombinieren dürften. Statt dessen wird nur die Emission von einem dieser drei Terme zu $^1S_0$ beobachtet[1]), die anderen beiden Linien sind extrem schwach. Im Rb I^b sind von 11 möglichen Absorptionslinien für das Multiplett $(4\,p)^5\,4\,d\,5\,s$ zu drei Termen starke Linien, zu drei mittelstarke und zu fünf weiteren nur sehr schwache Linien gefunden worden.

[1]) O. Laporte, G. R. Miller u. R. A. Sawyer, l. c. Auch in eigenen Versuchen wurden keine weiteren Linien aufgefunden.

Tabelle 2.
Vergleich der Rb I^b-Terme mit den entsprechenden der benachbarten Spektren.

Leuchtelektron $m\,l$	Rb I [1] $(4\,p)^6\,m\,l$	Rb I^b $(4\,p)^5_{3/2}\,5\,s\,m\,l$	Rb I^b $(4\,p)^5_{1/2}\,5\,s\,m\,l$	Sr I [2] $(4\,p)^6\,5\,s\,m\,l$
$5\,s$	33 684,0	(A) 43 538	(D) 46 837	^1S: 45 925,6
$6\,s$	13 533,4	(B) 15 588 16 188 (A) 15 279	(D) 16 166 17 947 (C) 17 048	^3S: 16 886,8 ^1S: 15 343,1
$7\,s$	7 375,8	(B) 8 500 (A) 7 827	(D) 8 979 (C) 8 740	^3S: 8 500,9 ^1S: 7 481,6
$8\,s$	4 638,6	(B) 5 061	—	^3S: 5 163,2 ^1S: 4 873,1
$4\,d$	14 329,8	(B) 28 654 21 790 19 656 (A) 28 261 21 495 20 989 19 705	(D) 24 469 23 113 22 210 (C) 27 987	^3D: 27 765,9 27 705,9 27 605,2 ^1D: 25 786,0
$5\,d$	7 984,4 7 981,5	(B) 12 259 10 818 9 493 (A) 12773 10061 (2×) 9660	12 453 (D) 12 077 11 099 (C) 12 192	^3D: 10 918,3 10 903,3 10 880,5 ^1D: 11 121,0
$6\,d$	4 998,6 4 996,1	(B) 5 742 (A) 5 830	—	^3D: 6 239,4 6 234,5 6 222,2 ^1D: 6 192,4

Im Rb II überstreichen die $(4\,p)^5\,4\,d$-Terme einen Bereich von 19000 cm^{-1}; dieser Betrag könnte im Rb I^b von den $(4\,p)^5\,5\,s\,4\,d$-Termen vielleicht noch etwas überschritten werden, da aus $5\,s\,4\,d$ noch eine Aufspaltungsmöglichkeit hinzutritt, die aus $(4\,p)^6\,5\,s\,4\,d$ des Sr I zu 2000 cm^{-1} abschätzbar ist. Die vorliegende Analyse ergibt nur 17000 cm^{-1} als maximale Aufspaltung der $(4\,p)^5\,5\,s\,4\,d$-Terme mit $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$.

---

[1]) Nach Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, Jul. Springer, 1922. — [2]) H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 39, 1925.

Zu diesen Einzeltermen konnten *höhere Serienglieder* aus $(4p)^5\,5s\,5d$ gefunden werden, deren effektive Quantenzahl fast genau um eine Einheit höher ist. Die relativen Intensitäten der einander zugeordneten Paare in der $4d$- und $5d$-Gruppe sind dabei ungefähr gleich. In einigen Fällen wurden noch weitere Terme aus der $(4p)^5\,5s\,6d$-Gruppe gefunden, die den Serien zu den niedrigen Grenzen $^3P_2^0$ und $^3P_1^0$ aus $(4p)^5_{^3/_2}\,5s$ angehören.

Es tritt hier wieder eine Abweichung der md-Reihe in Rb I^b vom Sr I auf, die analog zu Cs I^b — Ba I ist. Bei Sr I liegt die Termgruppe aus $4d$ abnorm tief im Verhältnis zu den höheren md-Termen, weil hier die kritische Stelle für den Einbau der $4d$-Elektronen im periodischen System vorliegt: Im isoelektronischen Y II bilden $4d\,5s$ und $(4d)^2$ schon tieferliegende Terme als $(5s)^2$. In Rb I^b hingegen ist keine tiefere Lage der $4d$-Terme relativ zu $5d$- und $6d$-Termen bemerkbar, ebensowenig wie im Rb I-Spektrum.

Die Sicherheit für die richtige Einordnung der einzelnen $4d$-Terme ist nicht erreichbar; völlig sicher sind nur die beiden $(4p)^5\,(5s)^2$-Terme erkannt worden. Die Schwierigkeit liegt wieder (wie in Cs I^b) darin, daß die $(4p)^5_{^3/_2}\,5s\,6s$-Gruppe innerhalb des $(4p)^5\,5s\,4d$-Multipletts gelegen ist — in Analogie zum Rb II, wo die $(4p)^5\,5s$-Terme auch innerhalb des Energiebereiches der $(4p)^5\,4d$-Terme liegen.

In der Tabelle 2 vergleichen wir die Termwerte aus dem Rb I^b-Spektrum mit jenen der ihnen im Rb I- und Sr I-Spektrum entsprechenden Konfigurationen; die Ähnlichkeit zwischen $(4p)^5\,5s\,ml$- und $(4p)^5\,5s\,ml$-Termwerten ist sehr ausgesprochen.

In der Fig. 2 ist das so gewonnene Termschema dargestellt, am Fuß sind — unter allem Vorbehalt — Symbole für eine Mitwirkung von (LS)-Kopplung angegeben, die für die Gruppe $(4p)^5\,(5s)^2$ und vielleicht noch für $(4p)^5\,5s\,6s$ eine Bedeutung hat.

Eine gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen im Rb-Atom kann einer Abschätzung nach erst unterhalb 660 Å (> 150000 cm^{-1}) auftretende Absorptionslinien ergeben. Es wurden auch keine Anhaltspunkte für ein Termschema aus diesem Anregungsmechanismus aufgefunden; insbesondere machen sich im Rb-Spektrum nicht zahlreiche, sehr schwache Linien (wie im Cs) bemerkbar, die sicher nicht in das I^b-Spektrum eingeordnet werden können.

Aus einer Anregung der $(4s)^2$-Schale des Rb sind — einer Überschlagsrechnung aus den Röntgenspektren nach — erst unter 600 Å, außerhalb des He-Kontinuums, Absorptionslinien zu erwarten.

Anhang.

Vergleich der Röntgenabsorption der $(4\,p)^6$*-Schale des* Rb *im festen Zustand mit dem* Rb I^b*-Spektrum.* Die kürzlich erschienenen Arbeiten von Siegbahn und Magnusson[1]) über die ultraweiche Röntgenstrahlung des Rb erlauben einen interessanten Vergleich mit dem I^b-Spektrum: es sind jetzt im Röntgengebiet Elektronenübergänge bekannt, die zwischen inneren Schalen und der $(4\,p)^6$-Gruppe verlaufen und solche im optischen Gebiet, die von der $(4\,p)^6$-Gruppe zu unbesetzten Bahnen über der Atomoberfläche führen. In jedem der beiden Bereiche ist unabhängig die energetische Lage der Niveaus dieser Gruppe bestimmt worden.

Im Röntgengebiet wurden von Siegbahn und Magnusson die an RbCl und RbBr gemessenen Emissionslinien $N-M$, $M-L$, $L-K$ an den Absolutwert des K-Niveaus angeschlossen. Ingelstam und Ray[2]) haben in einer Präzisionsvermessung die K-Kante des Rb (in Rb_2SO_4) zu 813,85 X-E. (mit $< 0{,}10$ maximalem Fehler) bestimmt. Der Fehler in der Fixierung des K-Niveaus geht in die Beträge für die übrigen Niveaus voll ein, da letztere durch Differenzbildung mit Hilfe der Linienübergänge gewonnen werden. Die Unsicherheit in der Energie beträgt demnach maximal $< 0{,}136\ \nu/R = < 15000\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die Termwerte des N_{II}- und des N_{III}-Niveaus bedeuten die Energiebeträge, die erforderlich sind, um aus der $(4\,p)^6$-Schale ein $p_{1/2}$- bzw. $p_{3/2}$-Elektron in einen im Kristallgitter des Rb-Salzes erlaubten Zustand zu bringen. Da für chemische Verbindungen im allgemeinen die Absorptionskanten ein wenig nach Violett verschoben sind, ist anzunehmen, daß für metallisches Rb der Betrag der $N_{II,\,III}$-Niveaus um etwa 20000 cm^{-1} geringer ist.

Tabelle 3.
Vergleich der optischen Rb I^b- und Rb II-Terme mit den Röntgenniveaus.

	Rb_2SO_4		Rb I^b		Rb II	
	ν/R	ν	Grenzen	Terme $(4\,p)^5(5\,s)^2$	Terme $(4\,p)^5\,5\,s$	Grenzen $(4\,p)^5$
N_{III}	1,31	143 700	167 800	123 500	134 100	221 851
N_{II}	1,37	150 300	176 360	130 320	142 660	(230 410)
$N_{II}-N_{III}$	0,06	6 600	8 560	6 820	8 560	(8 560)

In der Tabelle 3 sind die Werte (in cm^{-1}) der Röntgenniveaus für den Rb-Salzkristall mit denen für die Anregungen der $(4\,p)^6$-Schale des freien

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **88**, 559, 1934. — [2]) E. C:son Ingelstam u. B. B. Ray, ebenda **88**. 218, 1934.

Rb-Atoms verglichen. Im Gitter ist das Rb als Ion vorhanden; die Ablösung eines Elektrons aus dessen äußerer $(4p)^6$-Schale in das Kontinuum des Gitters erfordert 143700 bzw. 150300 cm^{-1}. Diese Werte sind — innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit — gleich den Anregungsstufen des gasförmigen Rb^+-Ions $(4p)^6$ zu $(4p)^5_{3/2}\,5s$ 134100 bzw. $(4p)^5_{1/2}\,5s$ 142660 cm^{-1} [wobei zwischen $^3P^0_2$ und $^3P^0_1$ bzw. $^3P^0_0$ und $^1P^0_1$ $(4p)^5\,5s$ gemittelt wurde]. Dagegen ist die Ablösung eines Elektrons aus gasförmigem Rb^+ (bei 221850 bzw. 230410 cm^{-1}) nur viel schwerer möglich. Der Übergang ins Gitter entspricht also mehr der Anregung als der Ablösung eines Rb^+-Elektrons.

Wenn wir den Vergleich mit dem Rb I^b durchführen, so benutzen wir dabei die Vorstellung, daß das negative Feld des $5s$-Elektrons im isolierten neutralen Atom einen Ersatz im Gitter durch das negative Feld der benachbarten Anionen findet. (Dies ist wahrscheinlich eine bessere Näherung für das Rb^+-Ion des Gitters als die obige als isoliertes Rb^+-Ion.) Die $N_{II,\,III}$-Energieniveaus im Salzgitter werden zahlenmäßig gut angenähert durch Anregungsniveaus des Rb I^b-Spektrums, die etwa in der Mitte zwischen niedrigster Anregung und Ionisierung liegen. (Durch Mittelung aus Tabelle 3 ergibt sich für $(4p)^5_{3/2}$: 145600, für $(4p)^5_{1/2}$: 153300 cm^{-1}, sehr ähnlich den $N_{II,\,III}$-Röntgenniveaus.)

Der Übergang von den Salzkristallen zum Rb-Metall würde die Röntgenniveaus wahrscheinlich um etwa 20000 cm^{-1} erniedrigen, so daß also der Sprung eines Elektrons von der $(4p)^6$-Schale ins Niveau der Leitungselektronen etwa die gleiche Energie erfordert wie der Sprung $(4p)^6\,5s \rightarrow (4p)^5_{3/2,\,1/2}\,(5s)^2$ im isolierten Atom.

Es sind Versuche zur Messung der Lichtabsorption des Rb-Metalls im Gebiet 1000 bis 300 Å eingeleitet worden, um die Lage der $N_{II,\,III}$-Niveaus mit größerer Genauigkeit festzulegen, als es aus dem kurzwelligen Röntgenspektrum möglich ist, und um daran zu prüfen, wie weit die energetische Beziehung zwischen dem Niveau der Leitungselektronen und dem $(5s)^2$-Niveau der isolierten Rb-Atome, beidemal auf die $(4p)^6$-Schale bezogen, erfüllt ist.

Die Experimente für diese Arbeit wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in der Abteilung des Direktors Geheimrat Haber durchgeführt, wofür ich ihm großen Dank schulde. Herrn Präsident Paschen danke ich für sein förderndes Interesse, der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für das verwendete Helium. Herrn Prof. Bodenstein bin ich für die Ermöglichung des Abschlusses dieser Arbeit sehr dankbar.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.)

Über die Absorptionsserien des Thallium-Bogenspektrums (Tl I) und ihren Störungsterm $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}$.

Von **H. Beutler** und **W. Demeter** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Auf dem Kontinuum einer H_2-Entladung werden die Absorptionsserien des Tl im 1 m-Vakuumgitterspektrographen aufgenommen; die Serie ${}^2P_1{}^0_{3/2} \to m\,d\,{}^2D_{3/2}$ wird bis $m = 23$ und ${}^2P_{1/2}^0 \to m\,s\,{}^2S_{1/2}$ bis $m = 18$ vermessen. In Tabellen sind die Linien mit Wellenlänge (int. $Å_{vac}$), Wellenzahl, Werten der oberen Terme und deren effektiven Quantenzahlen angegeben. Eine nicht diesen Serien zugehörige Linie bei 2211,42 Å bewirkt in der $m\,s\,{}^2S_{1/2}$-Serie eine Störung dicht bei $m = 10$. Der quantitative Verlauf der Störung in den Nachbartermen ist nicht durch eine Formel der Art darstellbar, die Langer angegeben hat. Die Linie ist der Übergang $(6\,s)^2\;6\,p\,{}^2P_{1/2}^0 \to 6\,s\;(6\,p)^2\,{}^4P_{1/2}$ aus dem „Tl I^{b}"-Spektrum.

Bei Versuchen, jenseits der Seriengrenze des neutralen Thalliums Absorptionslinien aufzufinden, wurden Aufnahmen erhalten, welche die Absorptionsserien des Tl I bis zu höheren Gliednummern aufweisen, als sie bisher[1]) beobachtet wurden. Wegen der früheren Arbeiten sei auf die Zusammenstellungen bei Bacher und Goudsmit[2]) und bei Gibbs[3]) verwiesen. Absorptionsaufnahmen am Tl-Dampf wurden von Grotrian[4]), von Carroll[5]) und von Frayne und Smith[6]) durchgeführt, die sich nur bis zu 2300 Å herab erstreckten. Vor kurzem wurde von Filippov und Prokofjew[7]) die anomale Dispersion bis zu 2100 Å und von Kwater, Kremenewsky und Filippov[8]) die Absorption bis zu 2000 Å herab

---

[1]) Siehe z. B. Paschen-Götze, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922. — [2]) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Atomic Energy States. Mc Graw-Hill Book Comp. 1932. — [3]) R. C. Gibbs, Rev. of Modern Physics **4**, 278, 1932. — [4]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922. — [5]) I. A. Carroll, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 334, 1923. — [6]) J. G. Frayne u. A. W. Smith, Phys. Rev. **27**, 23, 1926. — [7]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — [8]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Ac. URSS. 1934, S. 111.

verfolgt, ohne daß hierbei Wellenlängen von Serienlinien neu vermessen wurden.

Experimentelles. Das zur Untersuchung dienende Thalliummetall (Kahlbaum) wurde mit Schmirgelpapier oberflächlich gereinigt, zerkleinert und in ein Absorptionsrohr eingebracht. Als Lichtquelle diente eine H_2-Lampe mit Al-Elektroden, die mit Preßluft gekühlt wurden. Stromquelle war ein Transformator, der etwa 2500 Volt bei Primärbelastung mit 120 Volt und 3,5 Amp. lieferte. Das Licht trat durch eine Flußspatlinse aus. Die Absorption erfolgte in einem 40 cm langen Quarzrohr, dessen mittlerer Teil mit einem Heizofen umwickelt war. Ein Nickelrohr war gut passend eingeführt, welches das Quarzrohr in der Länge des Ofens (25 cm) vor dem chemischen Angriff durch den heißen Tl-Dampf schützte. Zur Verzögerung der Destillation des Tl-Dampfes nach den kühlen Enden des Quarzrohres hin wurde reines Argon in Drucken von 100 bis 120 mm zugefügt. (Da die Absorption bei dieser Versuchsanordnung bis unter 1400 Å verfolgt wurde, durfte das Argon keinen Stickstoff enthalten.) Der Spektrograph war an das Absorptionsrohr mittels Flußspatfenster angeschlossen; der Druck im Spektrographen wurde bei 10^{-3} mm gehalten.

Zu den Aufnahmen diente ein Vakuumspektrograph, der nach Angaben von Sawyer konstruiert ist, mit einem Spiegelmetallgitter von 1 m Brennweite und $3 \cdot 5$ cm² geritzter Fläche; die Dispersion beträgt 17,7 Å pro mm. Es wurde in erster Ordnung in nahezu senkrechter Inzidenz gearbeitet; die Spaltbreite betrug 0,02 mm; der Plattenbereich überdeckte 2800 bis 1200 Å; auf jeder Platte war nur eine Aufnahme möglich. Es wurden Schumann-Platten von Hilger verwendet

Bei der Schichtlänge von 25 cm machte sich die Absorption des Tl-Dampfes bei etwa 630° C (0,052 mm Druck) bemerkbar; bei etwa 820° (2,5 mm) waren die $^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$-Serien bis zum 21. Gliede erkennbar, bis zum 18. vermeßbar. (Die ersten Linien des Tl I^b-Spektrums traten bei 670° auf.)

In der Fig. 1 ist eine solche Aufnahme vergrößert wiedergegeben.

Die Vermessung erfolgte gegen die Hg-Linien (λ in int. $Å_{vac}$) 2537,26 und 1849,6 Å und die Zinklinie 2139,26 Å, welche als Verunreinigungen auftraten. Für die Auswertung genügte die Annahme einer linearen Dispersion, da in annähernd normaler Inzidenz gearbeitet wurde. Die Längenvermessung wurde im Zeiss-Komparator auf $\pm$ 0,002 mm (bei sehr schwachen Linien auf $\pm$ 0,003 mm genau) durchgeführt, so daß die Linien auf 0,03

bis 0,05 Å gesichert sind. Die Aufspaltung infolge der Hyperfeinstruktur beträgt nur 0,710 cm^{-1} für den Grundterm[1]) des Tl I, sie kann also bei dem

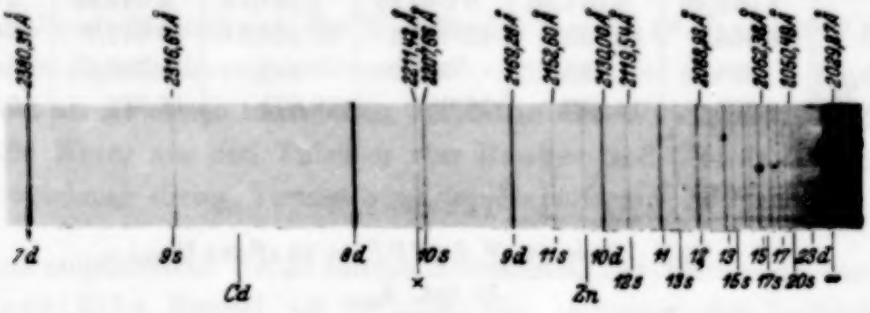


Fig. 1.

Tl I Absorptionsspektrum im Gebiet 2380—2030 Å (vergrößert 1 : 4).
Die „Störungslinie" $(6s)^2\ 6p\ {}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\ (6p)^2\ {}^4P_{1/2}$ bei 2211,42 Å ist mit × bezeichnet, λ in int. $Å_{vac}$.

vorhandenen Auflösungsvermögen von 28000 in dem Gebiet von etwa 45000 cm^{-1} nicht wahrgenommen werden.

In den Tabellen 1 und 2 sind die gefundenen Linien nach Serien geordnet aufgeführt.

Tabelle 1.

Tl I. Serie $(6s)^2\ 6p\ {}^2P^0_{1/2} - (6s)^2\ md\ {}^2D_{3/2}$.

In int. $Å_{vac}$.

m	6	7	8	9	10	11
λ	2 768,74	2 380,31	2 238,52	2 169,28	2 129,96	2 105,32
ν	36 117,5	42 011,3	44 672,4	46 098,2	46 949,2	47 498,7
$m\ {}^2D_{3/2}$	13 146,7	7 252,9	4 591,8	3 166,0	2 315,0	1 765,5
n^*	2,889 1	3,889 7	4,888 6	5,887 4	6,885 0	7,883 9

m	12	13	14	15	16	17
λ	2 088,83	2 077,25	2 068,77	2 062,38	2 057,49	2 053,62
ν	47 873,7	48 140,6	48 337,9	48 487,65	48 602,9	48 694,5
$m\ {}^2D_{3/2}$	1 390,5	1 123,6	926,3	776,55	661,3	569,7
n^*	8,883 6	9,882 6	10,884 3	11,887	12,882	13,879

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931; J. Wulf, ebenda **69**, 70, 1931.

m	18	19	20	21	22	23
λ	2 050,49	2 047,98	2 045,90	2 044,13	2 042,58	2 041,28
ν	48 768,8	48 828,6	48 878,2	48 920,6	48 957,7	48 988,85
$m\,{}^2D_{3/2}$	495,4	435,6	386,0	343,6	306,5	275,3
n^*	14,883	15,872	16,861	17,871	18,922	19,965

Tabelle 2.

Tl I. Serie $(6\,s)^2\ 6\,p\ {}^2P^0_{1/2} - (6\,s)^2\ m\,s\ {}^2S_{1/2}$.

In int. $Å_{vac}$.

m	8	9	10	11	12
λ	2 580,91	2 316,61	2 207,66	2 152,60	2 119,61
ν	38 746,0	43 166,5	45 296,6	46 455,4	47 178,5
$m\,{}^2S_{1/2}$	10 518,2	6 097,7	3 967,6	2 808,8	2 085,7
n^*	3,230 1	4,242 2	5,259 1	6,2505	7,253 5

m	13	14	15	16	17
λ	2 098,40	2 084,01	2 073,73	2 066,12	2 060,33
ν	47 655,4	47 984,4	48 222,3	48 400,1	48 535,9
$m\,{}^2S_{1/2}$	1 608,8	1 279,8	1 041,9	864,1	728,3
n^*	8,258 9	9,259 9	10,262 8	11,269	12,275

m	18	19	20
λ	2 055,93	2 052,35	2 049,34
ν	48 639,8	48 724,65	48 796,2
$m\,{}^2S_{1/2}$	624,4	539,55	468,0
n^*	13,257	14,261	15,313

Übergang $(6\,s)^2\ 6\,p\ {}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6\,s\ (6\,p)^2\ {}^4P_{1/2}$.

λ	2 211,42	${}^4P_{1/2}$	4 044,4
ν	45 219,8	n^*	5,209 0

Die Linien der $6\,p\ {}^2P^0_{1/2} \rightarrow m\,s\ {}^2S_{1/2}$-Serien mit m-Werten über 13 und die Linien aus $6\,p\ {}^2P^0_{1/2} \rightarrow m\,d\ {}^2D_{3/2}$ mit $m > 15$ wurden nur in Intensitäten von (1), (0) oder (00) auf den Platten erhalten; sie sind am wenigsten genau vermeßbar.

Während die in den Tabellen angegebenen Werte n^* für die Termreihe $(6s)^2\, md\, {}^2D_{3/2}$ einen monotonen Verlauf mit wachsendem m innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit aufweisen, tritt in der Serie $(6s)^2\, ms\, {}^2S_{1/2}$ eine auffallende Störung auf: Der Wert für den Term $(6s)^2\, 10s$ ist 3967,6 cm^{-1} und liefert die effektive Quantenzahl $n^* = 5{,}2591$, die um 0,011 ($\pm$ 0,002) größer ist als sie einem monotonen Verlauf in den ${}^2S_{1/2}$-Termen entspricht. Auch die Werte aus den Tabellen von Bacher und Goudsmit ergeben die Abweichung dieses Termes von der Serienformel in gleichem Maße.

Eine empfindliche Größe für die Abweichung der Termwerte von einer Rydberg-Ritz-Formel ist $n^* - n$, die Differenz der beobachteten effektiven Quantenzahlen n^* von den zu den Seriengliedern gehörigen „Laufzahlen" n.

In der Fig. 2 sind die Beträge $n^* - n$ der $m\, {}^2S_{1/2}$-Terme als Ordinate und deren n-Werte als Abszisse eingezeichnet, und zwar unsere Beobachtungen als Kreuze, die Werte nach Bacher und Goudsmit als Kreise.

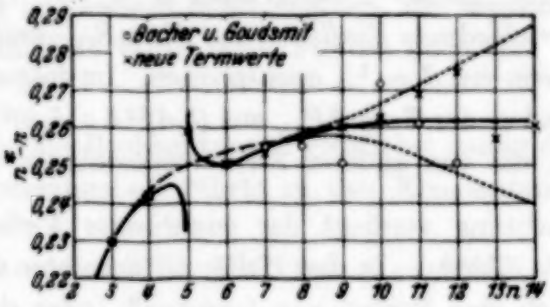


Fig. 2.

Absorptionsserie $6p\, {}^2P^0_{1/2} \rightarrow ms\, {}^2S_{1/2}$. Ordinaten: $n^* - n$. Als Abszissen n (statt der üblichen ν_n-Werte), um die Störung deutlicher sichtbar zu machen. — Die ausgezogene Kurve verbindet die beobachteten Werte, wobei für die Störungsstelle von der angenäherten Gültigkeit der Langerschen Formel Gebrauch gemacht wurde. Die gestrichelte Kurve gibt den nach einer Rydberg-Ritz-Formel zu erwartenden Serienverlauf an. Die punktierten Kurven umgrenzen den Bereich der Beobachtungsfehler. × Werte nach vorliegender Arbeit; ○ Werte nach Bacher und Goudsmit.

Die Störung ist deutlich erkennbar. Ihre Ursache ist im Auftreten einer „überzähligen" Linie 2211,42 Å dicht neben dem zum gestörten Term führenden Übergang 2207,66 Å zu erblicken. Die Linie 2211,42 Å ist schon von Cornu 1885[1]) und von Kayser und Runge[2]) aufgefunden und seitdem

[1]) A. Cornu, C. R. **100**, 1181, 1885. — [2]) H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893.

häufig beschrieben worden[1])[2]). Eine Intensitätsanomalie für die nahe gelegene Serienlinie 2207,66 Å wurde bei Dispersionsmessungen beobachtet[2]): Sie übertrifft die benachbarten Serienglieder an Intensität, hat also anomale Intensität und anomale Lage. Ihre Zugehörigkeit zur Serie $^2P^0_{1/2} - ms\,{}^2S_{1/2}$ ($m = 10$) geht aber aus der starken Kombination $^2P^0_{3/2} - 10\,s\,{}^2S_{1/2}$ bei 2665,57 Å hervor[3]).

Aus dem Auftreten einer Störung in einer Serie ist nach Shenstone und Russell[4]) ein Schluß auf die Natur des störenden Terms möglich — ein Verfahren, das sich auch an dem Hg I^b-Spektrum[5]) bewährte: Serien werden nur durch solche Terme gestört, welche die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzen. Für unseren Fall ist in der ms-Serie: $J = {}^1/_2$, und die Spiegelungssymmetrie ist „gerade"; auf den Charakter der einzelnen (LS)-Vektoren („Dublett" und „S-Term") dürfen wir kein ausschlaggebendes Gewicht legen, da bei diesen hochangeregten Termen schwerer Atome schon (jj)-Kopplung in Mitwirkung tritt. In der $md\,{}^2D_{3/2}$-Termserie ist, wie oben erwähnt (vgl. Tabelle 2), keine Störung bemerkbar; diese Terme sind ebenfalls „gerade", haben aber $J = {}^3/_2$. *Der Störungsterm ist also wegen des verschiedenen Einflusses auf die $mS_{1/2}$- und die $mD_{3/2}$-Serie als ein „gerader" Term mit $J = {}^1/_2$ anzusprechen.* Im folgenden wird nachgewiesen werden, daß es der Term $^4P_{1/2}$ aus $(5\,d)^{10}\,6\,s\,(6\,p)^2$ ist, abweichend von einer Deutung, die von anderer Seite vorgeschlagen wurde[6]).

Besondere Beachtung verdient der *quantitative Verlauf der Störung* in der Reihe der $^2S_{1/2}$-Terme. In den bisher untersuchten Fällen gestörter Termserien[7]) hat sich eine Formel von Langer[8]) [oder eine etwas modifizierte Form[9]) derselben] bewährt:

$$\nu_n = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{\left(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n + \dfrac{\beta}{(\nu_n - \nu_0)}\right)^2},$$

---

[1]) A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 199, 1925. — [2]) A. Filippov und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — [3]) Weil für die Absorptionslinie 2211,42 Å von $^2P^0_{1/2}$ aus kein entsprechend starker Übergang zu $^2P^0_{3/2}$ (bei 2671,10 Å) vorhanden ist, wird deren oberer Term aus der $ms\,{}^2S_{1/2}$-Serie herausgenommen, in Korrektur einer früher geäußerten Vermutung [H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 503 (Anmerkung), 1933]. — [4]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932; A. G. Shenstone, ebenda **38**, 873, 1931. — [5]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 710, 1933. — [6]) A. Filippov u. W. Prokofjew, l. c. — [7]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, l. c. — [8]) R. M. Langer, Phys. Rev. **35**, 649, 1930. — [9]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.

worin ν_n die Termwerte, n ihre Laufzahlen (ganzzahlig), μ, α und β empirische Konstanten (stets $\beta < 0$), ν_0 die Termzahl des Störungsterms bedeuten.

Die graphische Darstellung einer Serie, welche der Rydberg-Ritz-Formel

$$\nu_n = R/(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n)^2$$

gehorcht, würde in dem Diagramm der Fig. 2 eine monotone Kurve bedeuten, etwa wie gestrichelt eingezeichnet. Die Einführung eines Gliedes $\beta/(\nu_n - \nu_0)$ (mit $\beta < 0$) bewirkt eine Veränderung der Kurve derart, daß bei ν_0 eine Unstetigkeit auftritt: Die Punkte für $\nu_n > \nu_0$ liegen unterhalb der Kurve, jene für $\nu_n < \nu_0$ oberhalb, in einem Maß, das durch den numerischen Wert von β bewirkt wird. (Das negative Vorzeichen von β bedeutet, daß stets eine „Abstoßung" der Terme von der Störungsstelle nach beiden Seiten stattfindet.)

Das Verhalten der Termserie $ms\,{}^2S_{1/2}$ des Tl weicht von diesem Schema ab: auch Werte $\nu_n < \nu_0$ liegen unterhalb der Kurve aus der Ritz-Formel (vgl. Fig. 2). Es ist deshalb nicht möglich, die beobachtete Serie in hinreichender Genauigkeit durch eine Formel nach Art der Langerschen darzustellen.

Der Versuch, die Beobachtungen möglichst genau durch die Langersche Formel wiederzugeben, führte zu den Konstanten:

$$\alpha = -3{,}2173 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}; \quad \nu_0 = 4044{,}4\,\mathrm{cm}^{-1},$$

$$\mu = 0{,}2640;$$

$$\beta = \quad 0{,}6040\,\mathrm{cm}^{-1}; \qquad n = 3,\ 4,\ 5 \ldots 11.$$

Für die einzelnen Terme wurde damit n^* und ν berechnet. Die Differenzen der beobachteten und berechneten Termzahlen sind:

$\nu_{beob.} - \nu_{ber.}$:	0	+6	(ν_0)	0	+5	+2	0	1	0	−1
n:	3	4		5	6	7	8	9	10	11

Die Abweichungen in den Termen mit $n = 4$, 6 und 7 überschreiten bei weitem das Maß der Beobachtungsfehler. Es ist nicht möglich, durch Zufügung eines Gliedes $\gamma/(\nu_n - \nu_0)^2$ in n^* eine bessere formelmäßige Darstellung der Terme zu erhalten. In der Fig. 2 sind die Werte $n^* - n$ als Ordinaten gegen n als Abszisse aufgetragen.

Es ist auch nicht angängig, die Abweichungen durch das Auftreten weiterer störender Terme zu deuten, da kein „gerader" Term mit $J = {}^1/_2$ innerhalb der nächsten 20000 cm^{-1} im Tl I^b oder I^c-Spektrum auftritt, wie in den anschließenden Arbeiten gezeigt werden wird, und da auch die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen nur sehr viel höher gelegene Terme liefert.

Der experimentelle Teil wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ausgeführt. Für die Ermöglichung sind wir Herrn Geheimrat Haber und Herrn Prof. Jander zu Dank verpflichtet, Herrn Prof. Bodenstein danken wir für die Gelegenheit zur Beendigung der Arbeit. Die Linde-Gesellschaft unterstützte uns durch die Lieferung reinen Argons.

Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen[1]).

Von **Felix Jentzsch** und **Hans Steps** in Jena.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1934.)

Es ist nicht erlaubt, für Medien mit kleiner Absorption die Formeln für durchsichtige Medien allgemein anzuwenden. — Beim Grenzwinkel der Totalreflexion müssen *immer* die Formeln für absorbierende Medien verwandt werden. — Beispiele für das Röntgengebiet. — Die berechnete Winkelabhängigkeit des Brechungsindex wird für Röntgenstrahlen an Glas experimentell bestätigt.

1. Theoretischer Teil.

§ 1. Die Grundlagen. Unter „homogenen" Wellen werden solche verstanden, deren Phasenflächen gleichmäßig mit Energie belegt sind, während bei „inhomogenen" Wellen das nicht der Fall ist. Letztere können als Verallgemeinerung von „Oberflächenwellen" aufgefaßt werden. In einem absorbierenden Medium fallen, außer bei senkrechter Inzidenz, die Flächen gleicher Amplitude und die gleicher Phase nicht zusammen, sondern schneiden sich unter einem Winkel, der bei ebenen Wellen gleich dem Brechungswinkel ist. Man hat also in absorbierenden Medien in der Regel inhomogene Wellen, natürlich abgesehen von dem Falle, daß die Strahlungsquelle selbst im absorbierenden Medium liegt. Wie sich aber aus der allgemeinen Wellenlehre ergibt, hängt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer inhomogenen Welle vom Grade der Inhomogenität ab, d. h. vom zweiten Differentialquotienten der Amplitude in Richtung ihres Gradienten in der Wellenebene. Der Brechungsindex eines absorbierenden Mediums als Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phasenfläche zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist also keine Konstante, sondern verändert sich mit dem Einfallswinkel, wie zuerst Ketteler schon 1875 gezeigt hat.

Wenn man für den komplexen Brechungsindex $n' = n - i\varkappa$ ansetzt, bleiben zwar nicht n und $\varkappa$, wohl aber die Ausdrücke $n_\alpha^2 - \varkappa_\alpha^2$ und $n_\alpha \varkappa_\alpha \cos\beta$ invariant, wobei mit n_α und $\varkappa_\alpha$ die zum Einfallswinkel α gehörigen Werte von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient bezeichnet sind und β der durch das Brechungsgesetz

$$\sin\alpha = n_{\alpha,\beta} \cdot \sin\beta$$

bestimmte reelle Brechungswinkel ist[2]).

[1]) Vgl. F. Jentzsch u. H. Steps, Naturwissensch. **21**, 883—884, 1933. — [2]) Vgl. z. B. R. Minkowski in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., **2**, 1592, 1929.

Es lauten also die sogenannten Kettelerschen „Hauptgleichungen für absorbierende Medien“[1]):

$$n_a^2 - \varkappa_a^2 = n_0^2 - \varkappa_0^2, \tag{1}$$

$$n_a \varkappa_a \cdot \cos\beta = n_0 \varkappa_0, \tag{2}$$

so daß man n_a und $\varkappa_a$ explizit durch die für senkrechten Einfall geltenden Werte, wie sie z. B. aus Reflexionsbeobachtungen erhalten werden, ausdrücken kann.

Es ergibt sich

$$2n_a^2 = n_0^2 - \varkappa_0^2 + \sin^2\alpha + \sqrt{(n_0^2 - \varkappa_0^2 - \sin^2\alpha)^2 + 4n_0^2\varkappa_0^2}, \tag{3}$$

$$2\varkappa_a^2 = -n_0^2 + \varkappa_0^2 + \sin^2\alpha + \sqrt{(n_0^2 - \varkappa_0^2 - \sin^2\alpha)^2 + 4n_0^2\varkappa_0^2}. \tag{4}$$

Das Vorzeichen der Wurzel ist positiv zu wählen, damit für $\varkappa_0 \to 0$ sich $n_a = n_0$ bzw. $\varkappa_a = 0$ ergibt. Quadriert man Gleichung (2) und benutzt das Brechungsgesetz, so erhält man

$$\varkappa_a^2 (n_a^2 - \sin^2\alpha) = n_0^2 \varkappa_0^2. \tag{5}$$

Da hierin alle sonstigen vorkommenden Größen positiv sind, muß

$$n_a^2 > \sin^2\alpha,$$

also für streifenden Einfall *stets* $n_a > 1$ sein, *welche Werte auch* n_0 *und* $\varkappa_0$ *haben mögen.*

Bei Metallen kann also niemals Totalreflexion auftreten, auch wenn $n_0 < 1$ gefunden wird, da $\sin\beta = \dfrac{\sin\alpha}{n_a}$ stets < 1 ist, also auch *immer* ein reeller Brechungswinkel vorhanden sein muß.

Wegen $n_{90} > 1$ gibt es ferner für *die* absorbierenden Medien, für die $n_0 < 1$ ist, einen bestimmten Einfallswinkel $\bar{\alpha}$, für den gerade $n_a = 1$, d. h. $\bar{\alpha} = \bar{\beta}$ wird. Ein unter diesem Winkel auf das absorbierende Medium auftreffender Strahl tritt ungebrochen ein. Die Bedingungsgleichung dafür erhält man aus Gleichung (1) und (2), wenn man darin $n_a = 1$ und $\beta = \alpha$ setzt. Es ergibt sich

$$\cos\bar{\alpha} = \frac{n_0 \varkappa_0}{\sqrt{1 - n_0^2 + \varkappa_0^2}}. \tag{6}$$

Beim Eintritt in ein Metall, wie z. B. Cu, Ag, Au wird also ein Lichtstrahl bei wachsendem Einfallswinkel zunächst vom Einfallslot abgebrochen

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 151.

($n < 1$), die Ablenkung wächst bis zu einem Maximum, wird wieder kleiner, verschwindet für den durch Gleichung (6) bestimmten Winkel $\bar{\alpha}$ ganz, und endlich wird der Strahl (wie aus Luft in Glas) dem Einfallslot zugebrochen. Diese zweite Ablenkung steigt bis zu streifendem Einfall monoton an, erreicht aber ihrem absoluten Betrage nach den Maximalwert der ersten Ablenkung nur, wenn $\varkappa_0$ extrem groß ist. Der Ausdruck $\delta = 1 - n$ ist also zunächst positiv, wird für einen bestimmten Einfallswinkel 0 und ist bei streifendem Einfall negativ.

Der Winkel der größten Ablenkung ($\omega = \beta - \alpha$) ergibt sich aus

$$\frac{d\alpha}{d\beta} - 1 = 0.$$

Am bequemsten findet man die zugehörigen Werte graphisch, indem man z. B. an die von Du Bois und Rubens[1]) gegebenen Kurven eine Tangente unter 45° gegen die Achse legt.

Für die genannten drei Metalle ergibt sich folgende Tabelle für Na-Licht:

	Einfallswinkel für	
	größte Ablenkung	ungebrochenen Eintritt
Cu	29°	62,8°
Ag	31°	71,9°
Au	25°	76,2°

Da die Kettelerschen Hauptgleichungen wie alle Formeln der Metalloptik für verschwindende Absorption $\varkappa_0 \to 0$ in das gewöhnliche Snelliussche Brechungsgesetz übergehen, d. h. $n_\alpha = n_0 = \text{const}$ liefern, hat man bisher geglaubt, im Falle kleiner Absorption von der Anwendung der allgemeinen Formeln für absorbierende Medien absehen zu können. *Das ist aber falsch.* Vielmehr sieht man aus Gleichung (8) leicht, daß es für diesen Schritt nicht genügt, daß $\varkappa_0 \ll 1$ ist, sondern daß auch

$$\varkappa_0^2 \ll |n_0^2 - \sin^2\alpha|$$

sein muß. Diese Bedingung wird unter anderem dann *nicht* erfüllt, wenn $n_0 < 1$ ist und in der Nähe des Winkels $\alpha = \arcsin n_0$ beobachtet wird.

Beispiele aus dem *sichtbaren Spektralgebiet* werden wir an anderer Stelle später bringen.

---

[1]) H. E. Du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. d. Phys. **47**, 203, 1892. Die Kurven sind abgedruckt in Handb. d. Phys. XX, 209, Abb. 11 (Artikel W. König).

§ 2. Sonderfall: Brechungsindex nahezu Eins. Es sei zunächst das *Röntgengebiet* betrachtet. Hier ist $\varkappa_0$ gewöhnlich von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7}, also so klein, daß man anfangs bedenkenlos die Formeln für durchsichtige Medien anwandte und seit A. H. Compton von der „Totalreflexion" der Röntgenstrahlen spricht. Von R. Forster[1]) wurde zuerst, später nochmals von J. A. Prins[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß das nicht richtig ist, sondern die Absorption berücksichtigt, also die Formeln der Metalloptik angewandt werden müssen. Leider sind seine Rechnungen nicht einwandfrei. Auch hielt er die durch Berücksichtigung der Absorption herbeigeführte Änderung für so unbedeutend, daß er keine regelrechten Reflexionskurven bestimmte. Von F. Jentzsch[3]) wurde die erste richtige Reflexionsformel aufgestellt, wonach auch innerhalb des Bereichs der sogenannten „Totalreflexion" für jeden Winkel eine reelle gebrochene Welle existiert. Seitdem sind im Jenaer Institut für angewandte Optik zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden, um diese Formeln zu bestätigen und auch im Zusammenhang mit der Dispersionstheorie zu prüfen[4]).

F. Jentzsch hat auch den Kunstgriff eingeführt, die kleinen auftretenden Winkel nicht in Graden und Minuten oder absolut zu messen, sondern bezogen auf den Grenzwinkel der Totalreflexion. Dieser ist augenscheinlich für ein durchsichtiges Medium mit $n < 1$

$$\sin \alpha' = n,$$

also

$$\cos^2 \alpha' = 1 - n^2.$$

Setzt man nun $n = 1 - \delta$, vernachlässigt δ^2 und mißt die Winkel nicht gegen das Einfallslot, sondern gegen die Oberfläche ($\varphi = 90^0 - \alpha$), so erhält man wegen der Kleinheit des Winkels φ für den Grenzwinkel $\overline{\varphi}$ der Totalreflexion

$$\overline{\varphi} = \sqrt{2\,\delta_0}.$$

Andere Winkel werden dann ausgedrückt durch $q = \dfrac{\varphi}{\overline{\varphi}} = \dfrac{\varphi}{\sqrt{2\,\delta_0}}$.

---

[1]) R. Forster, Helv. Phys. Acta **1**, 20–46, 1927. – [2]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479–498, 1928. – [3]) F. Jentzsch, Phys. ZS. **30**, 268–273, 1929; vgl. auch M. Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 34–36. – [4]) F. Jentzsch u. E. Nähring, Naturwissensch. **17**, 980, 1929; E. Nähring, Phys. ZS. **31**, 401–418, 1930; **32**, 179–180, 730–733, 799–801, 1931; F. Jentzsch u. E. Nähring, ZS. f. techn. Phys. **12**, 185–189, 424–428, 1931; H. Steps, Ann. d. Phys. **16**, 949–972, 1933; F. Jentzsch u. H. Steps, Naturwissensch. **21**, 883–884, 1933.

Führt man dementsprechend für den Brechungswinkel $\psi = 90^0 - \beta$ und $p = \frac{\psi}{\sqrt{2\delta_0}}$ ein, so lautet das Brechungsgesetz[1])

$$q^2 = p^2 \mp 1,$$

wobei das obere Vorzeichen für $n = 1 + \delta$, das untere für $n = 1 - \delta$ gilt.

Es bedeutet also stets $q = 0$ streifenden Einfall, was für $n > 1$ zugleich der Grenzwinkel der Totalreflexion ist ($p = +1$).

Für $n < 1$ liegt der Grenzwinkel dagegen bei $p = 0$, also bei $q = +1$.

Die Winkel $q > 1$ bzw. $p > 1$ bedeuten das Gebiet normaler Reflexion.

Es sei hier angekündigt, daß man auch im optischen Gebiet durch Einführung derselben Größe q, die dann $q = \frac{\cos\alpha}{\sqrt{1 - n_0^2}}$ lautet, wesentliche Vorteile erreicht, worüber demnächst berichtet werden wird.

Weiter empfiehlt es sich, an Stelle des Absorptionsindex $\varkappa$ eine Absorptionszahl $k = \frac{2 n_0 \varkappa_0}{1 - n_0^2}$ einzuführen, die für kleine Werte von $\delta_0 = 1 - n_0$ in $k = \frac{\varkappa_0}{\delta_0}$ übergeht, wie sie auch bereits 1929 von F. Jentzsch[2]) benutzt wurde. Der Wert von k liegt im Röntgengebiet gewöhnlich zwischen 0,01 und 0,2. Im übrigen könnte k jeden beliebigen Wert annehmen, auch wenn der wellenoptische Absorptionsindex $\varkappa_0$ noch so klein ist, da man ja durch Einbetten in andere Medien auch δ_0 in sehr weiten Grenzen verändern, insbesondere beliebig klein machen kann. Wegen dieser Abhängigkeit von der Umgebung wollen wir deshalb k als „relative Absorptionszahl" bezeichnen.

Faßt man Gleichung (1) und (2), in denen wir den Index α jetzt fortlassen, zusammen zu

$$(n^2 - n_0^2 + \varkappa_0^2)(n^2 - \sin^2\alpha) = n_0^2 \varkappa_0^2$$

und setzt, wegen der Kleinheit von δ $n_0^2 = 1 \pm 2\delta_0$ und $n^2 = 1 \pm 2\delta$, so kommt zunächst, wegen der Kleinheit des Winkels

$$(\pm 2\delta \mp 2\delta_0 + \varkappa_0^2)(\varphi^2 \pm 2\delta) = n_0^2 \varkappa_0^2.$$

Hierbei gilt wie vorhin das obere Vorzeichen für $n_0 = 1 + \delta_0$, das untere für $n_0 = 1 - \delta_0$, also für das Röntgengebiet.

---

[1]) Statt der üblichen Form $\sin\alpha = n \sin\beta$ schreibt man zunächst $\cos\varphi = n \cos\psi$, woraus für den Fall, daß n nur um die kleine Größe δ von 1 abweicht, folgt: $\varphi^2 = \psi^2 \mp 2\delta$, also in unseren neuen Einheiten $q^2 = p^2 \mp 1$. — [2]) a. a. O.

Führt man jetzt die neuen Größen q und k ein, so entsteht die für δ/δ_0 quadratische Gleichung:

$$\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^2 \pm \frac{\delta}{\delta_0}\left(q^2 \mp 1 + k\frac{\varkappa_0}{2}\right) \mp q^2\left(1 \mp k\frac{\varkappa_0}{2}\right) = \frac{n_0^2\varkappa_0^2}{4}.$$

Da ferner im Röntgengebiet $\frac{\varkappa_0}{2} \ll 1$ und auf der rechten Seite erlaubterweise $n_0^2 = 1$ gesetzt werden darf, hat man schließlich

$$2\frac{\delta}{\delta_0} = 1 \mp q^2 \pm \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2} \tag{7}$$

als Resultat für die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex im Röntgengebiet oder allgemeiner für den Fall eines absorbierenden Mediums, dessen Brechungsindex nahezu gleich dem der Umgebung ist[1]). Für verschwindende Absorption wird $\delta = \delta_0$.

Bei *endlicher Absorption* $k \neq 0$ verhalten sich die Medien mit positivem und die mit negativem δ durchaus verschieden.

I. Fall $n > 1$. Für alle Winkelwerte q ist stets $\delta > \delta_0$. Für kleine Absorptionszahlen wird

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 1 + \frac{k^2}{4(q^2+1)},$$

also für streifenden Einfall

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 1 + \frac{k^2}{4} \quad \text{und für } q = 1 \quad \frac{\delta}{\delta_0} = 1 + \frac{k^2}{8}.$$

Der größte Wert tritt für streifenden Einfall auf. Gibt man die Bedingung $\delta \ll 1$ auf, behält aber $\varkappa_0^2 \ll n_0^2$ bei, so erhält man unmittelbar aus Gleichung (8)

$$n_{90}^2 = n_0^2 + \frac{k^2}{4}(n_0^2 - 1).$$

II. Fall $n < 1$. Für alle Winkelwerte q ist stets $\delta < \delta_0$. Es wird $\delta = 0$, d. h. $n = 1$ für den Winkelwert

$$q = \frac{k}{2},$$

---

[1]) Läßt man diese Bedingung fallen, ergibt sich aus Gleichung (3) unter der alleinigen Voraussetzung $\varkappa_0^2 \ll n_0^2$

$$2\frac{1-n^2}{1-n_0^2} = q^2 + 1 - \sqrt{(q^2-1)^2 + k^2}, \tag{7a}$$

wobei $q^2 = \pm\frac{\cos^2\alpha}{1-n_0^2}$ und $k = \frac{2n_0\varkappa_0}{1-n_0^2}$ bedeuten.

wie man leicht findet, wenn man in Gleichung (7) $\frac{\delta}{\delta_0} = 0$ setzt, aber natürlich auch aus Gleichung (6) direkt erhalten kann, wenn man darin $\varkappa_0^2$ gegen $2\,\delta_0$ vernachlässigt. Von weiteren Spezialwerten sei erwähnt:

Für $q = 1$, d. h. den sogenannten „Grenzwinkel der Totalreflexion", wird

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 1 - \frac{k}{2}.$$

Für $q = 0$, d. h. vollkommen streifenden Einfall, wird

$$2\,\frac{\delta}{\delta_0} = 1 - \sqrt{1 + k^2},$$

also immer negativ und für kleines k

$$\frac{\delta}{\delta_0} = -\frac{k^2}{4}.$$

Für große Werte der „relativen Absorptionszahlen" k kann der Fall eintreten, daß für streifenden Einfall der Brechungsindex, dem absoluten Betrag nach, mehr von der Einheit abweicht als für senkrechten Einfall. Das geschieht, wenn $\delta = -\delta_0$, also $k^2 \gtrless 8$ wird.

Einen Überblick über den Verlauf von δ/δ_0 gibt Fig. 1, in der für beide Fälle $n \gtrless 1$ je vier Kurven für $k = 0{,}1$, 0,3, 0,5 und 1,0 eingetragen sind.

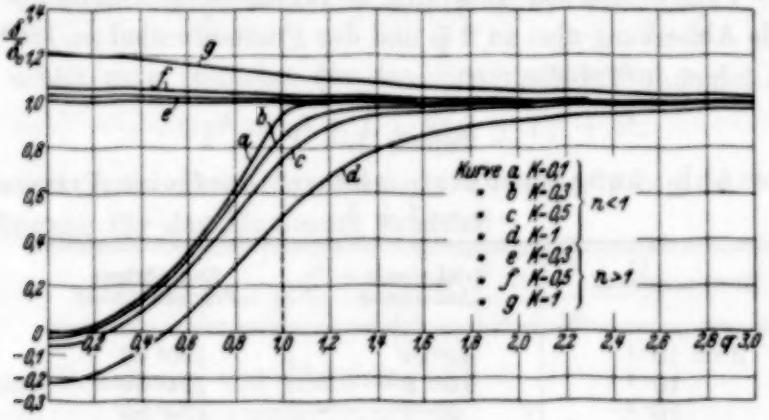


Fig. 1. Abhängigkeit des Brechungsindex δ/δ_0 vom Winkelwert q für verschiedene Absorptionszahlen k.

Wie man sieht, weicht für die Zahlenwerte der relativen Absorption, wie sie im Röntgengebiet auftreten, der Brechungsindex δ für große Winkel nur sehr wenig von δ_0 ab, bis nahe an die sogenannte Grenze der Totalreflexion herab. Größere Abweichungen treten erst für $q = 1$ und $q < 1$ auf. Die experimentelle Prüfung wird also bei möglichst streifenden Winkeln vorzunehmen sein.

§ 3. Das absorbierende Prisma. Die allgemeine Behandlung des absorbierenden Prismas sei einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Hier beschränken wir uns auf den Fall, daß der Brechungsindex des Prismas nur sehr wenig von dem seiner Umgebung abweicht, also in dem Ausdruck $n = 1 \pm \delta$ die Größe δ sehr klein ist. Dann werden auch die Ablenkungen bei der Brechung an der Eintritts- und Austrittsseite für kleine und mittlere Einfallswinkel sehr klein sein und erst für sehr große α, d. h. sehr kleine φ, merkliche Beträge erreichen, so daß wir überall den Sinus durch den Bogen ersetzen können.

Unter diesen Voraussetzungen können wir das Brechungsgesetz in der Form

$$\varphi^2 = \psi^2 \mp 2\,\delta \tag{8}$$

schreiben.

Wenn das Prismenmaterial *absorptionsfrei*, also δ konstant ist, wächst die Ablenkung bis zum streifenden Einfall (für $n > 1$) bzw. den Grenzwinkel der Totalreflexion (für $n < 1$) monoton an. Für durchsichtige Medien ergibt sich also maximale Ablenkung bei einem solchen Prismenwinkel, daß

für $n > 1$ der streifend eintretende Strahl auch streifend austritt,

für $n < 1$ der Strahl im Innern des Prismas streifend verläuft, was aber zu einem Prismenwinkel von 180° führt, also nicht realisierbar ist.

Für $n > 1$ ergibt sich aus Gleichung (8) für streifenden Einfall $\overline{\psi} = \sqrt{2\,\delta}$, die maximale Ablenkung also zu $2\,\overline{\psi}$ und der Prismenwinkel zu $180^0 - 2\,\overline{\psi}$. Es entsteht folgende Tabelle.

Tabelle 1.

Maximale Ablenkung durch ein absorptionsfreies Prisma mit $n = 1 + \delta$.

Brechungsindex	Maximale Ablenkung	Zugehöriger Prismenwinkel
$\delta = 10^{-1}$	49° 14′	130° 48′
10^{-2}	16° 8′	164° 52′
10^{-3}	5° 7′	174° 53′
10^{-4}	1° 37′	178° 23′
10^{-5}	30,7′	179° 29′
10^{-6}	9,7′	179° 50′
10^{-7}	3,1′	179° 57′

Für größere Winkel würde das Prisma undurchsichtig sein, für kleinere würde die erzielte Strahlablenkung schnell sinken. Wegen der unvermeidlichen Divergenz der herstellbaren Strahlenbündel müßte der Prismenwinkel außerdem einige Minuten kleiner als die Maximalwerte der Tabelle gewählt werden.

Anders für absorbierende Medien! Hier tritt die größte Strahlenablenkung nur für Medien mit $n_0 > 1$ bei streifendem Eintritt ein. Bei Medien mit $n_0 < 1$ liegt sie dagegen bei einem Winkelwerte q, der für $k < 0{,}5$ zwischen 0 und 1 liegt. Um ihn zu bestimmen, drücken wir auch den Ablenkungswinkel ω in dem neuen relativen Winkelmaß aus und setzen also

$$A = \frac{\omega}{\sqrt{2\delta_0}}.$$

Dann wird

$$A = \pm (p - q), \tag{9}$$

wobei das obere Vorzeichen für $n_0 = 1 + \delta_0$, das untere für $n_0 = 1 - \delta_0$ gilt. Die Bedingung für einen Extremwert der Ablenkung (Maximum) ist in beiden Fällen

$$\mathrm{d}p = \mathrm{d}q.$$

Nun lautet das Brechungsgesetz für absorbierende Medien gemäß Gleichung (8) in unseren neuen Einheiten

$$p^2 = q^2 \pm \frac{\delta}{\delta_0}, \tag{8a}$$

während laut Gleichung (7) war

$$2\frac{\delta}{\delta_0} = 1 \mp q^2 \pm \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}.$$

Daraus erhält man zunächst für den Brechungswinkel p

$$2p^2 = q^2 \pm 1 + \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}. \tag{10}$$

Differenziert man diesen Ausdruck und setzt $\mathrm{d}p = \mathrm{d}q$, so ergibt sich als Bedingung für das Maximum zunächst

$$2p = q\,\frac{q^2 \pm 1 + \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}}{\sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}}$$

und unter Benutzung von Gleichung (10)

$$\sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2} = p \cdot q. \tag{11}$$

Für die oberen Vorzeichen, also für $n > 1$, liegt, wie man schon aus den Kurven der Fig. 2 erkennt, die größte Ablenkung bei $q = 0$, d. h. bei streifendem Einfall. Die Verhältnisse sind also in diesem Falle für absorbierende und durchsichtige Mittel qualitativ gleich. Nur ist bei ersteren der Betrag der Ablenkung größer als bei letzteren. Es wird für $q = 0$ nach Gleichung (9) und (8a) $A = p = +\sqrt{\delta/\delta_0}$, also nach § 2 $A = \sqrt{1 + k^2/4}$.

Zur Bestimmung des für $n_0 < 1$ vorhandenen besonderen Maximums erhält man aus Gleichung (11) nach einigen Umformungen die kubische Gleichung

$$x^3 - \frac{3k^2}{4}x^2 + \frac{3}{2}k^2 \cdot x + \frac{k^2}{4} - k^4 = 0, \qquad (12)$$

wobei zur Abkürzung $x = q^2 - 1$ gesetzt ist. Man sieht sofort, daß für $k = 0$ und $k = \frac{1}{2}$ sich $x = 0$, d. h. $\bar{q} = 1$ ergibt. Für zwischen $k = 0$ und $k = \frac{1}{2}$ liegende Absorptionszahlen, d. h. im Röntgengebiet, ist $\bar{q} < 1$, für größere Absorptionszahlen $\bar{q} > 1$.

Unter Vernachlässigung höherer Potenzen der Absorptionszahl k findet man als allgemeine Lösung

$$x = \frac{k^2}{4} + \frac{k^{2/3}}{2}\left[\sqrt[3]{\sqrt{1+8k^2}-1} - \sqrt[3]{\sqrt{1+8k^2}+1}\right], \qquad (13)$$

was für kleine Werte von k übergeht in

$$x = \frac{k^2}{4} + \sqrt[3]{\frac{k^4}{2}} - \sqrt[3]{\frac{k^2}{4}} = \sim - \sqrt[3]{\frac{k^2}{4}}. \qquad (13\,a)$$

Für die Größe der maximalen Ablenkung erhält man angenähert $A_{max} = 1 - \frac{3}{2}\sqrt[3]{\frac{k^2}{4}}$.

Genauere Zahlenwerte nach Gleichung (12) gibt die Tabelle:

Tabelle 2.

Lage und Größe der maximalen Ablenkung in Abhängigkeit von der Absorptionszahl k.

k	q	A	k	q	A
0,00	1,0000	1,00	0,10	0,9505	0,807
0,01	0,9862	0,953	0,15	0,9440	0,747
0,02	0,9788	0,931	0,20	0,9430	0,701
0,04	0,9680	0,891	0,30	0,9510	0,620
0,06	0,9605	0,873	0,50	1,0000	0,500
0,08	0,9546	0,831	1,00	1,2133	0,325

Tabelle 3.

Die größtmöglichen Ablenkungen durch ein absorbierendes Prisma vom Index $n_0 = 1 - \delta_0$.

	$k = 0{,}05$	0,10	0,20	0,30	0,50
$\delta_0 = 10^{-3}$	4° 32′	4° 10′	3° 36′	3° 9′	2° 33′
10^{-4}	1° 26′	1° 18′	1° 8′	1° 10′	48,8′
10^{-5}	28′	24,9′	22′	19,0′	15,4′
10^{-6}	8′	7,8′	7′	6,0′	4,8′

Einen Überblick über den ganzen Verlauf der Ablenkung gibt Fig. 2. Die punktierten Linien zeigen die Ablenkung bei einem absorptionslosen Medium. Die beim Übergang vom dünneren ins dichtere Mittel auftretende Strahlenablenkung ist dabei als Normalfall [Luft → Glas] als positiv bezeichnet worden.

Zur Prüfung der Theorie wird man die größten Ablenkungen aufsuchen, also im Röntgengebiet den Strahl ein wenig streifender als unter dem Grenzwinkel einfallen lassen.

Einen Überblick über die mit absorbierenden Prismen vom Index $n_0 = 1 - \delta_0$ möglichen Ablenkungen gibt Tabelle 3. Die größte Ablenkung durch ein Prisma ist, wie oben, das Doppelte der größten Ablenkung bei einer Brechung.

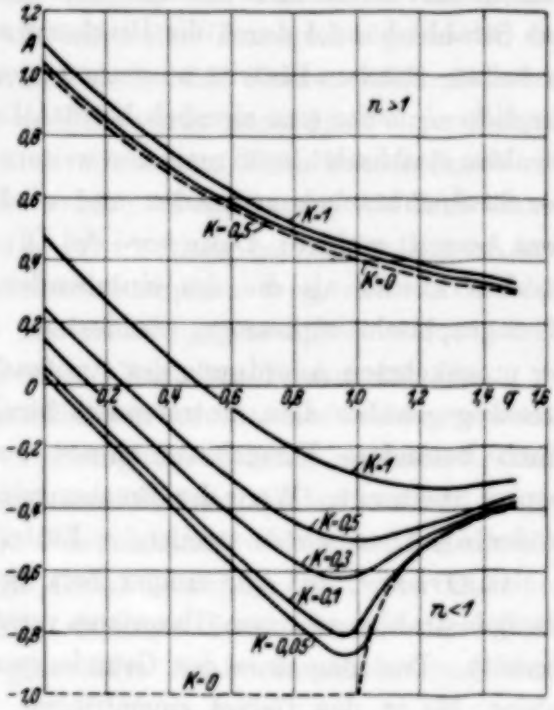


Fig. 2. Ablenkung A als Funktion des Winkelwertes q für verschiedene Absorptionszahlen k.

Zur Prüfung im optischen Gebiet wird man den Prüfling so einbetten, daß k möglichst klein, δ aber möglichst groß wird.

II. Experimenteller Teil.

§ 4. Wahl der Methode. Zur Nachprüfung der vorstehend entwickelten Formeln muß der Brechungsindex in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen werden, indem etwa für ein Prisma die Ablenkung bei verschiedenen Stellungen gemessen wird. Es erweist sich aber nicht als vorteilhaft, in der Gegend der größtmöglichen Ablenkung zu messen, da man bei den kleinen Brechungsindizes des Röntgengebietes ein Prisma von fast 180° verwenden müßte und die genaue Herstellung eines so flachen Winkels gewisse technische Schwierigkeiten bietet. Insbesondere kann die Kante nicht genügend scharf gemacht werden, andererseits muß aber wegen der Absorption gerade die Nähe der Kante benutzt werden.

Es wurde daher ein Prisma von 90° brechendem Winkel verwandt. Faßt man dieses als die Hälfte des oben berechneten theoretisch besten, rund 180°-Prismas auf, so muß also der Röntgenstrahl die eine Fläche

nahezu senkrecht, die andere nahezu streifend durchsetzen. Die beiden möglichen Versuchsanordnungen, nämlich die mit streifendem Eintritt und die mit streifendem Austritt, sind nicht gleichwertig, weil bei letzterer das Strahlenbündel durch die Brechung zusammengedrängt wird, während es bei streifendem Eintritt auseinandergezogen würde. Da wegen der Absorption ohnedies eine ziemlich beträchtliche Schwächung des gebrochenen Strahles stattfindet, muß man eine weitere Schwächung durch Verbreiterung des Strahlenbüschels vermeiden und wird also die Anordnung mit streifendem Austritt wählen. Dann wird die Divergenz des gebrochenen Strahlenbündels kleiner als die des einfallenden Strahlenbündels, es wird also photographisch wirksamer, mindestens aber wesentlich schärfer. Bei der umgekehrten Anordnung des streifenden Eintritts wird der gebrochene Strahl gegenüber dem eintretenden Strahl verwaschen. Wir haben uns durch besondere Versuchsaufnahmen von der Richtigkeit dieser Überlegung überzeugt. Wäre der Brechungsindex nicht kleiner, sondern etwas größer als 1, so würde streifender Eintritt vorzuziehen sein.

G. Orbán[1]) hat vor einiger Zeit Messungen über die Brechung von Röntgenstrahlen an einem Glasprisma veröffentlicht. Er benutzte streifenden Eintritt. Das mag einer der Gründe gewesen sein, weshalb es ihm nicht gelang, bis in das Gebiet einzudringen, in dem die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex beträchtlich wird. Er konnte nur in dem Gebiet von $q = 16{,}1$ bis herab zu $q = 1{,}17$ messen und so tatsächlich nur die Gültigkeit des gewöhnlichen Snelliusschen Brechungsgesetzes bestätigen.

§ 5. Versuchsanordnung und Justierung. Die Gesamtanordnung war die folgende: Die von der Antikathode einer Wolframröhre kommende Strahlung fiel durch einen 0,5 mm breiten Spalt zunächst auf einen Kalkspatkristall, der sie monochromatisierte. Es wurde die Wolframlinie $L\alpha_1$ ausgeblendet. Sie fiel durch einen zweiten Spalt von 0,28 mm Breite auf das Versuchsprisma aus Glas, wurde dort gebrochen bzw. reflektiert und fiel dann auf eine in etwa 46 cm Entfernung aufgestellte photographische Platte. Kalkspatkristall, Spalt 2 und Versuchsprisma waren auf einer großen gußeisernen Platte montiert, wobei sich das Prisma in der Mitte der Platte befand.

Das Versuchsprisma bestand aus Borosilikat Kron BK 7, sein brechender Winkel war genau 90° und die brechende Kante vollkommen scharf. Dies Versuchsprisma wurde uns von der Firma Carl Zeiss freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank aussprechen wollen.

[1]) G. Orbán, ZS. f. Phys. **85**, 741, 1933.

Zur *Justierung* wurden zunächst die beiden Spalte und der Kristall so ausgerichtet, daß der Röntgenstrahl genau über der Mitte der Grundplatte verlief. Sodann wurde das Prisma, das auf einem besonderen Kreuztisch befestigt war, so auf die Mitte der Grundplatte gebracht, daß der Röntgenstrahl unmittelbar an der brechenden Kante verlief und diese zur Drehungsachse parallel war, endlich wurde noch Spalt 2 parallel zur Prismenkante gemacht. Das Prisma mit seinem Tisch konnte durch eine Mikrometerschraube leicht gedreht werden. Die Messung des Drehwinkels erfolgte in der Weise, daß ein am Prismentisch befestigter langer Arm, der eine in $^1/_{20}$ mm geteilte Mikrometerstrichplatte trug, sich im Gesichtsfeld eines Mikroskops bewegte. Die Ablesungsgenauigkeit war etwa 1″.

§ 6. Messungen und Auswertung. Nachdem Prisma und Spalt gut justiert waren, wurden bei fast streifendem Austritt Aufnahmen gemacht, wobei der Einfallswinkel durch Drehung des Prismas verändert wurde. Auf den Platten, die $2^1/_2$ bis 10 Stunden belichtet werden mußten, zeigten sich dann die Spuren der an der Prismenkante vorbeigehenden direkten und der gebrochenen Strahlen. Ihr Abstand e auf der Platte, der mit einem Meßmikroskop ausgemessen wurde, dividiert durch den Abstand E der Platte von der Prismenkante, gibt dann direkt den Ablenkungswinkel $\omega = \frac{e}{E}$. Als Abstand dieser Spuren wurde nicht etwa der der Mitte oder der ihrer beiden linken oder rechten Ränder, sondern der der beiden *äußeren* Ränder angenommen. Dann betrachtet man augenscheinlich aus dem ganzen Strahlenbüschel die beiden Strahlen, die wirklich unmittelbar an der Prismenkante vorbeigegangen sind. Würde man anders auswerten, so müßte man mindestens zwei Korrekturen anbringen, nämlich eine wegen der rein geometrischen seitlichen Verschiebung bei der Brechung und eine weitere wegen der Verschiebung des Bündelschwerpunktes durch die Absorption. Wegen der verschieden langen Wege im Prisma ist ja die Absorption für die einzelnen Strahlen des Bündels verschieden stark, so daß sich die scheinbare Mitte des photographischen Schwärzungsfleckes verschieben wird. Durch unsere Art der Auswertung wird diese immer etwas unsichere Korrektion, die von anderen Autoren gelegentlich eingeführt worden ist, vollständig überflüssig.

Um die zu den so gefundenen Ablenkungen zugehörigen Einfallswinkel zu bestimmen, wurde bei jeder Aufnahme das ganze Glasprisma so weit gedreht, daß an derselben Fläche, aus der der Strahl gebrochen austrat, Totalreflexion eintreten konnte. Bei allen Aufnahmen der totalreflektierten Strahlen war die Stellung des Prismas gegenüber den ein-

fallenden Röntgenstrahlen dieselbe. Der halbe Winkel zwischen beiden Strahlen, d. h. der Winkel zwischen Prismenfläche und einfallendem Strahl, betrug als Mittel vieler Aufnahmen

$$\beta = 4{,}125 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-3}.$$

Die Winkel Φ zwischen dieser Stellung und der für die Aufnahmen des gebrochenen Strahles wurden direkt gemessen. Sie betrugen zwischen 15 und 20′. Dann ist, vgl. Fig. 3, $\Phi - \beta$ der Winkel zwischen der Prismenfläche und den einfallenden Strahlen im Falle der Brechung, jedoch im Innern des Prismas. Er ist also im Sinne unserer Formel gleich ψ. Der zugehörige Luftwinkel ist dann $\varphi = \psi - \omega$ und der Brechungsindex berechnet sich nach Gleichung (8) aus

$$2\,\delta = \varphi^2 - \psi^2.$$

Die Entfernung des Prismas von der photographischen Platte, die für alle Aufnahmen die gleiche blieb, ergab sich durch direkte Ausmessung zu $E = 461$ mm.

Eine Kontrolle erhält man ohne weiteres, wenn man das Prisma im Bereich der Totalreflexion um kleine gemessene Winkel $d\Phi_1$, $d\Phi_2$ usw.

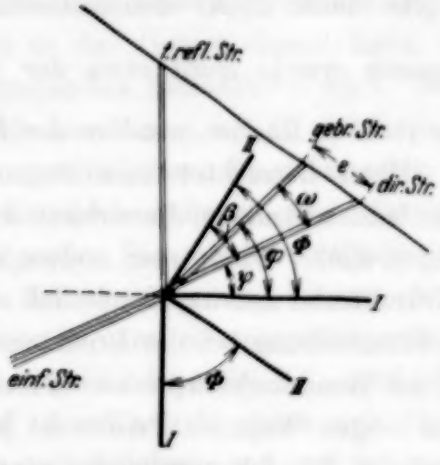


Fig. 3.
I. Prismenstellung für Brechung.
II. Prismenstellung für Reflexion.

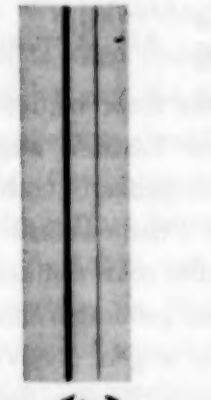


Fig. 4.
Brechung von W L_{α_1}-Strahlung an einem Glasprisma.

dreht und jedesmal die Abstände e_1, e_2 usw. zwischen den Spuren des totalreflektierten und des direkten Strahles mißt. Es ist dann

$$E = \frac{1}{2}\,\frac{e_1 - e_2}{d\Phi_1 - d\Phi_2} \quad \text{usw.}$$

Erhält man für E aus einer größeren Zahl von Aufnahmen dieser Art stets denselben Wert, so liegt darin übrigens ein Beweis für die Gültigkeit des

Reflexionsgesetzes für Röntgenstrahlen. Ein Anlaß, diese Gültigkeit zu bezweifeln, besteht nicht, da zwar die Übereinstimmung zu wünschen übrigließ, sich aber kein erkennbarer systematischer Gang zeigte. Wir erhielten als Mittelwert aus 10 Messungen

$$E = 460{,}4 \pm 1{,}5 \text{ mm},$$

so daß wir für die weiteren Messungen den unmittelbar gemessenen Wert $E = 461$ mm zugrunde legten.

Ein etwaiger Fehler in E kann übrigens vollkommen vernachlässigt werden gegenüber den Fehlern, die bei der Ausmessung von e entstehen. Diese mögen etwa 0,2 bis 0,3% betragen, so daß der Brechungsindex selbst nicht genauer als auf etwa $\pm$ 0,5% bestimmt ist.

§ 7. Ergebnisse. Als Beispiel einer Aufnahme möge Fig. 4 dienen, auf der der gebrochene Strahl ziemlich fein und scharf ist. Seine Verbreiterung bei größeren Winkeln bzw. die Schärfenzunahme beim Übergang zu kleinen Winkeln zeigte sich sehr deutlich.

In nachstehender Tabelle 4 sind zunächst die unmittelbar gemessenen Größen Φ und e eingetragen. Dann in der dritten und vierten Spalte die daraus berechneten Glaswinkel ψ, der Ablenkungswinkel ω und der Luftwinkel φ. In der fünften Spalte stehen die zugehörigen Brechungsindizes. *Als erstes Ergebnis bestätigt Tabelle 4, daß der Brechungsindex nicht konstant ist,* sondern mit zunehmender Ablenkung sinkt.

Tabelle 4.

Φ	e	ψ	ω	φ	δ
$6{,}250\ 10^{-3}$	1,091 mm	$2{,}125 \cdot 10^{-3}$	$2{,}367 \cdot 10^{-3}$	$4{,}492 \cdot 10^{-3}$	$7{,}83 \cdot 10^{-6}$
5,769	1,216	1,644	2,638	4,282	7,82
5,289	1,363	1,164	3,957	4,121	7,81
5,000	1,451	0,875	3,148	4,023	7,71
4,615	1,559	0,490	3,382	3,872	7,38

Zum Vergleich mit der Theorie dient Tabelle 5, die in der ersten Spalte die aus dem Luftwinkel φ durch Division mit $\sqrt{2\delta_0}$ berechnete Winkelgröße q bringt. Für den normalen Brechungsindex δ_0 wurde dabei der Wert $7{,}88 \cdot 10^{-6}$ zugrunde gelegt. In Spalte 2 steht der nach Gleichung (7) berechnete Brechungsindex. Für die Absorptionszahl wurde $k = 0{,}02$ angenommen.

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment gibt auch quantitativ völlig befriedigende Übereinstimmung.

Tabelle 5.

q	δ ber.	δ exp.	q	δ ber.	δ exp.
1,135	7,83	$7{,}83 \cdot 10^{-6}$	1,017	7,81	$7{,}71 \cdot 10^{-6}$
1,082	7,82	7,82	0,978	7,47	7,38
1,041	7,82	7,81			

Nach der einfachen Dispersionsformel[1]) von Drude-Lorentz wurde für die benutzte $L\alpha_1$-Strahlung von Wolfram als Brechungsindex[1])

$$\delta_0 = 7{,}30 \cdot 10^{-6}$$

berechnet. Der experimentell ermittelte Wert $\delta_0 = 7{,}83 \cdot 10^{-6}$ liegt also auch hier wiederum, wie schon in zahlreichen früher behandelten Fällen[2]) von Gläsern höher als der theoretische, und zwar diesmal um $7^1/_2\,\%$.

Zusammenfassung.

1. Die sogenannten Kettelerschen Gleichungen für die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex in absorbierenden Mitteln werden für den Fall umgeformt, daß der Brechungsindex nur wenig von der Einheit abweicht.

2. Die größte Strahlenablenkung bei der Brechung tritt für absorbierende Mittel mit $n-1$ nicht bei streifendem Einfall, sondern bei anderen Winkeln auf. Ihre Lage und Größe wird berechnet.

3. Die erhaltenen Formeln werden mit einem Glasprisma im Röntgengebiet qualitativ und quantitativ bestätigt.

Die theoretischen Betrachtungen dieser Arbeit liegen uns schon seit längerer Zeit vor. Die Messungen wurden im Sommer 1933 ausgeführt. Eine vorläufige Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgte im November 1933 in den „Naturwissenschaften". Die Herausgabe der ausführlichen Arbeit hat sich durch besondere Umstände, die nicht in unserer Macht lagen, unerwartet lange verzögert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Bereitstellung von Apparaten und Geldmitteln großen Dank schuldig.

Jena, Institut für angewandte Optik, im Juni 1934.

[1]) F. Jentzsch u. E. Nähring, ZS. f. techn. Phys. **12**, 424, 1931. — [2]) F. Jentzsch u. E. Nähring, a. a. O., ferner H. Steps, Ann. d. Phys. **16**, 949, 1933.

Eine Vorrichtung zur Messung schwacher Ionisierungsströme.

Von **J. C. Jacobsen** in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. . (Eingegangen am 3. Juli 1934.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, die es erlaubt, in einfacher Weise schwache Ionisationsströme zu messen. Der Ausschlag des empfindlichen Elektrometers wird durch einen Influenzierungskondensator kompensiert. Der Lichtzeiger des Elektrometers steuert dabei mittels Photozellen eine Verstärkeranordnung, die den Influenzierungskondensator auflädt. Gemessen wird der Anodenstrom im Verstärkerrohr, dessen Ansteigen mit der Zeit proportional der Aufladung des Elektrometers geht.

Für die Messung schwacher Ionisierungsströme ist es, wie von Hoffmann hervorgehoben worden ist, von Wichtigkeit, daß die Isolatoren nicht beansprucht werden. Das Elektrometer darf somit nur als Nullinstrument benutzt werden. Für diesen Zweck wird das isolierte System über einen Influenzierungskondensator mit einem Spannungsteiler verbunden, so daß die Aufladung des Elektrometers durch Influenz kompensiert werden kann. Im folgenden wird eine Anordnung beschrieben, die es gestattet, die Spannung des isolierten Systems über längere Zeiträume sehr nahe an Null zu halten.

Die Anordnung ist in Verbindung mit zwei Ionisierungskammern I_1 und I_2 in Gegenschaltung (Fig. 1) benutzt worden. Als Elektrometer diente ein Compton-Elektrometer mit Empfindlichkeit ~ 2000 Skt./Volt. Der Spiegel wurde von einer Glühlampe mit geradem Glühdraht belichtet. Die Anordnung enthält zwei Photozellen F_1 und F_2 (Kaliumzellen ohne Gasfüllung), die so angeordnet sind, daß das von dem Spiegel reflektierte Licht die eine oder die andere Photozelle trifft, wenn der Spiegel einen Ausschlag von der Nullstellung macht. Die Photozellen sind mit dem Gitter einer Verstärkerlampe (Telefunken REN 094) verbunden, derart, daß die von den Photozellen herrührenden Aufladungen entgegengesetztes Vorzeichen haben. Als Gitterableitung dient ein Alkohol-Xylol-Widerstand $R \sim 10^9$ Ohm. Der Anodenkreis der Verstärkerlampe enthält einen Drahtwiderstand $r = 10^5$ Ohm und ein Milliamperemeter; das eine Ende von r

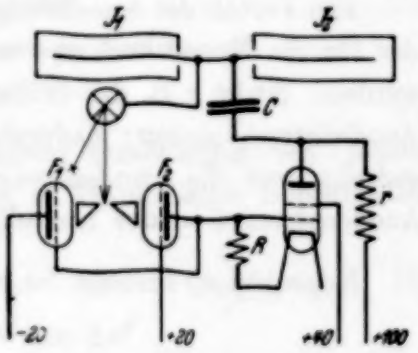


Fig. 1.

ist mit dem Influenzierungskondensator C verbunden. Die Wirkungsweise der Anordnung ist nun folgende: Das von dem Elektrometerspiegel reflektierte Licht wird zwischen den beiden reflektierenden Prismen eingestellt (siehe Fig. 1) und das Elektrometer freigemacht. Wenn das Elektrometer einen Ausschlag macht, wird die eine oder die andere Photozelle beleuchtet; durch die damit verbundene Änderung des Spannungsabfalles über r wird die Aufladung des Elektrometers sofort kompensiert. Der Lichtfleck bewegt sich dabei sehr wenig, und die Wirkung der Aufladung des Elektrometers zeigt sich praktisch nur in einer Änderung des Anodenstromes in der Verstärkerlampe. Mit den angegebenen Werten der Widerstände usw. beträgt die maximale Spannungsänderung, die C zugeführt werden kann, etwa 60 Volt, wenn die eine oder die andere Photozelle voll beleuchtet wird. Die dazu nötige Verschiebung des Lichtfleckes beträgt 5 mm oder eine Aufladung des Elektrometers von 2,5 Millivolt.

Die Messung erfolgt somit durch Beobachtung des Anodenstromes. Seine zeitliche Änderung ist proportional mit der zeitlichen Änderung der Anodenspannung; da diese auf automatische Kompensation der Aufladung des Elektrometers eingestellt ist, ist die Differenz der Anodenstromstärken zu den Zeiten t_0 und t proportional zur Aufladung des Elektrometers in dieser Zeitspanne. Die Anordnung integriert somit über Stromschwankungen und ein Registrierinstrument ist im allgemeinen unnötig. Nur wenn mit Druckluftkammern gearbeitet wird und so schwache Ströme gemessen werden sollen, daß die Hoffmannschen Stöße einen Einfluß auf die Gesamtladung besitzen, ist die Registrierung notwendig, damit man die Ausschläge, die die Stöße bewirken, abziehen kann.

Ein Vorteil der Anordnung ist, daß keine Forderungen an die Konstanz der für die Verstärkerlampe und Photozellen benutzten Batterien gestellt werden. Sinkt z. B. der Glühstrom, so würde im ersten Moment auch der Anodenstrom sinken; dadurch wird aber der Elektrometerspiegel etwas gedreht, was die Anodenspannung verstärkt und so die alte Stärke des Anodenstromes wieder herstellt.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Juni 1934.

Stationäre Trägheitsfelder in beschleunigten Bezugssystemen.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 21. Juli 1934.)

Fragt man nach den allgemeinsten Bezugssystemen, in denen die auftretenden Trägheitskräfte von der Zeit unabhängig sind, so findet man, daß das einzige System der verlangten Eigenschaft, das mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um eine Achse rotierende und längs dieser Achse mit gleichförmiger Beschleunigung fortschreitende Cartesische Koordinatensystem ist. Konstante Trägheitskraft, Corriolis- und Zentrifugalkraft sind daher die einzigen zeitunabhängigen „Scheinkräfte", der „Einsteinkasten" und die „rotierende Scheibe" also gemäß dem Äquivalenzprinzip die *einzigen* Systeme, in denen die auftretenden „Trägheitsfelder" Gravitationsfeldern entsprechen. Soll die Trägheitskraft auch von der Geschwindigkeit nicht abhängen, so bleibt allein das mit konstanter Beschleunigung bewegte Bezugssystem. Da die Formel für die Trägheitskräfte die Gestalt der „Lorentz-Kraft" im elektromagnetischen Feld besitzt, ergibt sich nebenbei eine Ableitung der Lagrangeschen Funktion für diese Kraft. Weiter gilt, daß die einzige die Zeit enthaltende Transformation, welche das Cartesische Linienelement auf ein solches von stationärer Form überführt, die gleichförmige Rotation um eine Achse ist.

Die kräftefreie Bewegung ist nach der Newtonschen Mechanik in einem rechtwinkligen Cartesischen Inertialsystem durch die Formeln

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = 0 \tag{1}$$

gegeben. Mit Hilfe des Linienelements

$$\mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}z^2 \tag{2}$$

lassen sich diese Gleichungen zusammenfassen in der Formel

$$\delta \int \mathrm{d}s = 0. \tag{3}$$

In dieser Gestalt ist die kräftefreie Bewegung unabhängig von jedem Koordinatensystem definiert. Führen wir z. B. krummlinige Koordinaten durch

$$x = x(x_1, x_2, x_3), \qquad y = y(x_1, x_2, x_3), \qquad z = z(x_1, x_2, x_3) \tag{4}$$

ein, so wird (2) eine quadratische Form in den $\mathrm{d}x^i$

$$\mathrm{d}s^2 = g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k \tag{5}$$

und die zu (3) gehörenden Eulerschen Gleichungen, die Differentialgleichungen der kräftefreien Bewegung erhalten die Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^l}{\mathrm{d}t^2} + \left\{ \begin{matrix} i\,k \\ l \end{matrix} \right\} \frac{\mathrm{d}x^i}{\mathrm{d}t} \frac{\mathrm{d}x^k}{\mathrm{d}t} = 0, \tag{6}$$

dabei sind die Größen $\left\{\begin{matrix} i\,k \\ l \end{matrix}\right\}$, die sogenannten „Christoffelschen Dreiindizessymbole", bestimmte Ortsfunktionen und mit (5) durch

$$\left\{\begin{matrix} i\,k \\ l \end{matrix}\right\} = g^{rl}\begin{bmatrix} i\,k \\ r \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} i\,k \\ r \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{kr}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{ri}}{\partial x_k} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r}\right), \quad g^{ir} g_{rk} = \delta_{ik} \tag{7}$$

definiert[1]). Die Ursache, welche eine Abweichung der durch (6) gegebenen geradlinig gleichförmigen Bewegung bewirkt, nennen wir „Kraft" und messen ihre Stärke X^i gerade durch die Größe dieser Abweichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^l}{\mathrm{d}t^2} + \left\{\begin{matrix} i\,k \\ l \end{matrix}\right\} \frac{\mathrm{d}x^i}{\mathrm{d}t}\,\frac{\mathrm{d}x^k}{\mathrm{d}t} = X^i \qquad (i = 1,2,3). \tag{8}$$

Transformiert man nach (4) auf die Koordinaten x, y, z zurück, so erhält man

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = X, \quad \frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} = Y, \quad \frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = Z, \tag{9}$$

also die Newtonschen Bewegungsgleichungen, und die Kraftkomponenten X, Y, Z hängen mit denjenigen im krummlinigen Koordinatensystem durch die invariante Gleichung

$$X\,\delta x + Y\,\delta y + Z\,\delta z = X_1\,\delta x^1 + X_2\,\delta x^2 + X_3\,\delta x^3 \tag{10}$$

zusammen. Wenn wir nun vom Inertialsystem x, y, z statt durch (4) durch die allgemeinere auch die Zeit t enthaltende Transformation

$$x = x(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = y(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = z(x_1, x_2, x_3, t) \tag{11}$$

zu einem neuen beliebig beschleunigten krummlinigen Koordinatensystem übergehen, so erhält das Linienelement an Stelle von (5) in neuen System die Gestalt

$$\mathrm{d}s^2 = g\,\mathrm{d}t^2 + g_i\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}x^i + g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k. \tag{12}$$

Die kräftefreie Bewegung ist natürlich wieder durch

$$\delta \int \mathrm{d}s = 0$$

definiert und ergibt auf Grund von (12) als Differentialgleichungen für die kräftefreie Bewegung

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^l}{\mathrm{d}t^2} + \left\{\begin{matrix} k\,r \\ l \end{matrix}\right\} \frac{\mathrm{d}x^k}{\mathrm{d}t}\,\frac{\mathrm{d}x^r}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{2}\,g^{rl}\left(\frac{\partial g_i}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial x^i} - 2\,\frac{\partial g_{ri}}{\mathrm{d}t}\right)\dot{x}^i + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial t}\right) = 0. \tag{13}$$

---

[1]) Siehe Frank-Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der mathematischen Physik, II. Bd. Braunschweig, 1928, S. 52.

Nach der obigen Definition der Kraft als Abweichung von der geradlinig-gleichförmigen Bewegung erhalten wir die Bewegungsgleichungen in der Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^l}{\mathrm{d}t^2} + \left\{ \begin{matrix} k\,r \\ l \end{matrix} \right\} \frac{\mathrm{d}x^k}{\mathrm{d}t} \frac{\partial x^r}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{2} g^{rl} \left(\frac{\partial g_{ir}}{\partial x^r} - \frac{\partial g_{r}}{\partial x^i} - 2 \frac{\partial g_{ri}}{\partial t} \right) \dot{x}^i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial t} \right) = X^l, \tag{14}$$

wobei wieder die X_i aus den X, Y, Z nach (10) zu berechnen sind. Setzen wir

$$S^l = \frac{1}{2} g^{rl} \left(\frac{\partial g_r}{\partial x^i} - \frac{\partial g_{ir}}{\partial x^r} + 2 \frac{\partial g_{ri}}{\partial t} \right) \dot{x}^i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_r}{\partial t} - \frac{\partial g}{\partial x^r} \right), \tag{15}$$

so können wir die Gleichungen (14), die sich auf ein beschleunigtes Bezugssystem (b. B.) beziehen, auf eine Gestalt bringen, die derjenigen für ein Inertialsystem (8) formal vollkommen analog ist,

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^l}{\mathrm{d}t^2} + \left\{ \begin{matrix} k\,r \\ l \end{matrix} \right\} \frac{\mathrm{d}x^k}{\mathrm{d}t} \frac{\mathrm{d}x^r}{\mathrm{d}t} = X^l + S^l. \tag{16}$$

Man hat nur zu den Kraftkomponenten X^l die in (15) berechneten „Trägheitskräfte" S^l hinzuzufügen. Freilich in einem wesentlichen Punkte unterscheiden sich diese Gleichungen noch von denen für ein Inertialsystem. Betrachten wir einen bestimmten Punkt $x_1 = a_1, x_2 = a_2, x_3 = a_3$ des beschleunigten Systems vom Inertialsystem aus. Die Gleichungen (11) zeigen dann, daß dieser feste Punkt im ruhenden System eine Kurve

$$x = x(a_1, a_2, a_3, t), \quad y = y(a_1, a_2, a_3, t), \quad z = z(a_1, a_2, a_3, t) \tag{17}$$

beschreibt, und diese Kurven, welche die einzelnen Punkte durchlaufen, sind im allgemeinen voneinander vollkommen unabhängig. Auch die Koordinatenflächen $x_1 = c_1$; $x_2 = c_2$; $x_3 = c_3$, die im ruhenden System durch

$$x = x(c_1, x_2, x_3, t); \quad y = y(x_1, c_2, x_3, t); \quad z = z(x_1, x_2, c_3, t) \tag{18}$$

gegeben sind, verschieben sich mit der Zeit gegeneinander in willkürlicher Art. Es werden sich daher im Gegensatz zum krummlinigen Inertialsystem (4) im neuen Koordinatensystem sowohl die Winkel zwischen den Koordinatenlinien, wie auch den Koordinatenflächen mit der Zeit ändern. In einem bestimmten Zeitpunkt ist das Linienelement im beschleunigten System (wegen $\mathrm{d}t = 0$) durch

$$\mathrm{d}\sigma^2 = g_{ik}(x_1\, x_2\, x_3\, t)\, \mathrm{d}x^i\, \mathrm{d}x^k \tag{19}$$

gegeben. Mit diesem Linienelement wird ein mit dem b. B. mitbewegter Beobachter messen. Die Größen $g_{ik}(x, t)$ sind nun im wesentlichen — was hier als bekannt vorausgesetzt werden darf — mit den Kosinus der Winkel

zwischen den Koordinatenlinien und den Einheitsstrecken längs der einzelnen Achsen identisch. Fordern wir also, daß auch im b. B. diese Größen sich mit der Zeit nicht ändern, so muß also die Metrik im b. B. von der Zeit unabhängig sein, d. h. die g_{ik} sind bloße Funktionen des Ortes und nicht auch der Zeit. In diesem Falle sind auch die Klammerausdrücke in (16) bloße Ortsfunktionen und der im b. B. befindliche Beobachter kann so messen und rechnen, als ob er sich in einem Inertialsystem befände, nur muß er zur eingeprägten Kraft X^i in jedem Moment die „Scheinkraft" S^i hinzufügen, um die richtige Beschreibung des Bewegungsverlaufs zu erhalten. Diese Scheinkraft wird nun im allgemeinen eine Funktion der Zeit sein. Wir interessieren uns gerade für diejenigen „Nicht-Inertialsysteme", wo dies nicht der Fall ist. Dann kann man von einem „Trägheitsfeld" sprechen, das in seiner Wirkung einem Gravitationsfeld vollkommen äquivalent ist. Wir wollen zeigen, daß die *einzigen* Systeme, die einem derartigen Gravitationsfeld äquivalent sind, die mit konstanter Geschwindigkeit um eine Achse rotierenden und längs dieser Achse mit gleichförmiger Beschleunigung fortschreitenden Bezugssysteme sind. Also die Kombination von „Einstein-Kasten" und „rotierender Scheibe" darstellen.

Wir suchen nun die Bedingungen, denen die Größen g, g_i und g_{ik} als Funktionen von x_1, x_2, x_3 und t genügen müssen, damit die in (15) angegebenen „Scheinkräfte" S_i von der Zeit unabhängig sind. Aus (15) folgt, daß die beiden Gleichungen

$$(\alpha) \quad \frac{\partial g_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_k}{\partial x^i} + 2\frac{\partial g_{ik}}{\partial t} = a_{ik}(x), \qquad (\beta) \quad \frac{\partial g_i}{\partial t} - \frac{\partial g}{\partial x^i} = b_i(x) \tag{20}$$

bestehen müssen, in denen die Größen a_{ik} und b_i bloße Funktionen des Ortes sind. Indem man in $(20, \alpha)$ i mit k vertauscht und die so erhaltene Gleichung zu $(20, \alpha)$ addiert, erhält man

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial t} = \frac{1}{4}(a_{ik} + a_{ki}),$$

oder, indem man für den symmetrischen Teil von a_{ik} $\beta_{ik} = \frac{1}{2}(a_{ik} + a_{ki})$ setzt

$$g_{ik} = \gamma_{ik}(x) + \tfrac{1}{2}\beta_{ik}(x)\, t. \tag{21}$$

Führt man dies in $(20, \alpha)$ ein, so erhält man für die g_i die Bedingung

$$\frac{\partial g_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_k}{\partial x^i} = \frac{1}{2}(a_{ik} - a_{ki}). \tag{22}$$

Die Rotation der g_i ist also gleich dem antisymmetrischen Teil von a_{ik}. Die g_i sind bis auf den Gradienten einer beliebigen Funktion des Ortes

und der Zeit bloße Ortsfunktionen. Die allgemeine Lösung von (22) ist daher

$$g_k = A_k(x_1, x_2, x_3) + \frac{\partial \psi(x_1 t)}{\partial x^k}. \tag{23}$$

Die $\beta_k(x)$ sind hier drei willkürliche Funktionen des Ortes, $\psi(x, t)$ ist eine willkürliche Funktion des Ortes und der Zeit. Schreiben wir die Gleichung $(20, \beta)$ in der Gestalt

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = \frac{\partial g}{\partial x^i} + b_i,$$

differenzieren nach x_k und subtrahieren hiervon die Gleichung, die durch Vertauschung von x_i mit x_k entsteht, so erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial g_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_k}{\partial x^i}\right) = \frac{\partial b_i}{\partial x^k} - \frac{\partial b_k}{\partial x^i}.$$

Da links der Ausdruck in der Klammer nach (22) eine Funktion von x_1, x_2, x_3 allein ist, folgt

$$\frac{\partial b_i}{\partial x^k} - \frac{\partial b_k}{\partial x^i} = 0,$$

es ist also

$$b_i = \frac{\partial \Phi}{\partial x^i} \tag{24}$$

der Gradient einer willkürlichen Funktion $\Phi(x)$ von x_1, x_2, x_3. Setzt man (24) und (23) in $(20, \beta)$ ein, erhält man

$$\frac{\partial g}{\partial x^i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x^i} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^i \partial t} = \frac{\partial}{\partial x^i}\left(-\Phi + \frac{\partial \psi}{\partial t}\right).$$

Es ist somit

$$g = G'(t) - \Phi(x) + \frac{\partial \psi(x t)}{\partial t}, \tag{25}$$

wobei $G'(t)$ eine willkürliche Funktion von t bedeutet. Aus formalen Gründen wollen wir im folgenden für die willkürlichen Funktionen statt $G'(t)$, $\Phi(x)$, $A_k(x)$, $\psi(x, t)$ lieber $2G'(t)$, $2\Phi(x)$, $2A_k$ und $2\psi(x, t)$ schreiben.

Sollen also die kovarianten Komponenten der Trägheitskräfte in einem „Nichtinertialsystem" zeitunabhängig sein, so muß hier die kinetische Energie $K = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2$ die Gestalt haben

$$K = \left(G'(t) - \Phi(x) + \frac{\partial \psi(x t)}{\partial t}\right) + \left(A_k(x) + \frac{\partial \psi(x t)}{\partial x^k}\right)\dot{x}^k + \tfrac{1}{2}\left(\gamma_{ik}(x) + \tfrac{1}{2}\beta_{ik}(x)\, t\right)\dot{x}_i \dot{x}_k. \tag{26}$$

Für die kovariante x_1-Komponente S_1 der Trägheitskraft ergibt sich nach (15)

$$S_1 = \left(\frac{\partial A_2}{\partial x^3} - \frac{\partial A_1}{\partial x^2}\right)\dot{x}_2 - \left(\frac{\partial A_1}{\partial x^3} - \frac{\partial A_3}{\partial x^1}\right)\dot{x}_3 + (\beta_{11}\dot{x}_1 + \beta_{12}\dot{x}_2 + \beta_{13}\dot{x}_3) - \frac{\partial \Phi}{\partial x^1}. \tag{27}$$

Bezeichnen wir den Tensor mit den Komponenten $\{\beta_{ik}\}$ mit B, den Vektor mit den Komponenten A_1, A_2, A_3 mit $\mathfrak{A}$, so können wir die Gleichung (27) mit den analogen für die anderen Komponenten in der Vektorform

$$\mathfrak{K} = (\mathfrak{v} \times \operatorname{rot} \mathfrak{A}) + (B\mathfrak{v}) - \operatorname{grad} \Phi \tag{28}$$

zusammenfassen. Wir erkennen hieraus, daß die zeitunabhängige Trägheitskraft durch einen Tensor $B(x)$, das „Vektorpotential" $\mathfrak{A}(x)$ und das skalare Potential $\Phi(x)$ bestimmt ist. Die in (26) noch auftretenden Funktionen $G'(t)$ und $\psi(xt)$ haben auf die Trägheitskräfte keinen Einfluß. Dies hat seinen Grund darin, daß sich K in folgender Gestalt schreiben läßt:

$$K = \frac{d}{dt}(G + \psi) - \Phi(x) + A_k\dot{x}_k + \tfrac{1}{2}(\gamma_{ik} + \beta_{ik}t)\dot{x}_i\dot{x}_k. \tag{29}$$

Da der Bewegungsverlauf durch die mit (3) äquivalente Bedingung

$$\delta \int K\,dt = 0 \tag{30}$$

bestimmt ist und diese Gleichung ungeändert bleibt, wenn man von K ein totales Differential nach der Zeit subtrahiert, sieht man, daß der erste Term in (29) auf den Bewegungsverlauf und damit auch auf die Trägheitskräfte keinen Einfluß haben kann. Da wir im folgenden im b. B. eine zeitunabhängige Metrik voraussetzen, haben wir den Tensor B gleich Null zu setzen. In diesem Falle erhält das Linienelement die Gestalt

$$ds^2 = 2(G' - \Phi + \psi_l)\,dt^2 + 2(A_k + \psi_k)\,dx^k\,dt + d\sigma^2$$
$$\text{mit} \quad d\sigma^2 = \gamma_{ik}\,dx^i\,dx^k. \tag{31}$$

Die Größe $T = \frac{1}{2}\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\gamma_{ik}\dot{x}^i\dot{x}^k$ können wir als kinetische Energie im b. B. auffassen und sie steht nach (29) mit der kinetischen Energie im Ruhsystem in folgendem Zusammenhang:

$$K = \frac{d}{dt}(G + \psi) + T - \Phi + (\mathfrak{A}\,\mathfrak{v}), \quad \mathfrak{v} \equiv \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3. \tag{32}$$

Nebenbei bemerken wir, daß unsere Formeln das *Hamiltonsche Prinzip* und die *Lagrangesche Funktion für die Lorentz-Kraft* enthalten. Wir setzen $\mathfrak{A} = 0$. Denken wir jetzt für einen Moment nicht daran, daß

sich die Koordinaten x_1, x_2, x_3 auf ein beschleunigtes Bezugssystem beziehen, sondern fassen wir allein den formalen Zusammenhang zwischen der Kraft (28) für $B = \mathfrak{A} = 0$

$$\mathfrak{R} = -\operatorname{grad} \Phi \tag{33}$$

und der dazugehörigen Funktion K

$$K = \frac{d}{dt}(G + \psi) + T - \Phi \tag{34}$$

ins Auge, aus der sich durch die Bedingung $\delta \int K \, dt = 0$ der dieser Kraft entsprechende Bewegungsverlauf ergibt! Da wir das totale Differential im ersten Term von (34) in $\delta \int K \, dt = 0$ weglassen können, folgt, daß der zu (33) gehörende Bewegungsverlauf durch

$$\delta \int (T - \Phi) \, dt = 0 \tag{35}$$

bestimmt ist. Das aber ist das *Hamiltonsche Prinzip* mit der *Lagrangeschen Funktion* $T - \Phi$, welche die Differenz zwischen kinetischer und potentieller Energie bedeutet. Weiter bemerken wir, daß die Trägheitskraft (28) für $B = 0$ die Gestalt der „Lorentz-Kraft" hat, welche im elektromagnetischen Felde mit dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ und dem skalaren Potential Φ auf die Einheitsladung ausgeübt wird[1]). Da der Bewegungsverlauf wieder durch

$$\delta \int K \, dt = \delta \int (T + \mathfrak{A}\mathfrak{v} - \Phi) \, dt = 0$$

gegeben ist, stellt somit

$$L = T + \mathfrak{A}\mathfrak{v} - \Phi \tag{36}$$

die *Lagrangesche Funktion* der *Lorentz-Kraft* dar.

Unsere weitere Aufgabe besteht nun darin, alle diejenigen beschleunigten Bezugssysteme (Nichtinertialsysteme) zu bestimmen, die ein statisches Trägheitsfeld besitzen. Mathematisch kommt dies darauf hinaus, alle Transformationen

$$x = \varphi(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = \chi(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = \sigma(x_1, x_2, x_3, t) \tag{37}$$

zu bestimmen, welche das Linienelement $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$ auf die Gestalt (31) $2\,[d\,(G + \psi)\,dt - \Phi\,dt^2 + A_k\,dx^k\,dt] + \gamma_{ik}\,dx^i\,dx^k$ bringen.

---

[1]) Über die noch weitergehende formale Analogie zwischen Trägheits- und Lorentz-Kraft vgl. die bekannte Arbeit von H. Thirring, Phys. ZS. **19**, 33, 1918, und die fünfdimensionale Auffassung der einheitlichen Feldtheorie von Kaluza-Klein [Linienelement (12) mit dem Vierervektor $g = -2\Phi$, $g_i = 2A_i$!].

Wir lösen zunächst die gestellte Aufgabe für den zweidimensionalen Fall und zeigen, daß die Kombination der beiden hier möglichen Lösungen mit der allgemeinen Lösung des dreidimensionalen Problems übereinstimmt. Wir suchen also diejenigen Transformationen

$$\begin{array}{l} x = \varphi(x_1, x_2, t) \\ y = \chi(x_1, x_2, t) \end{array} \quad \left| \begin{array}{cc} \varphi_1 & \varphi_2 \\ \chi_1 & \chi_2 \end{array} \right| \neq 0, \tag{38}$$

für welche das Linienelement

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 = {} & (\varphi_t^2 + \chi_t^2)\,\mathrm{d}t^2 + 2(\varphi_1\varphi_t + \chi_1\chi_t)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}t \\ & + 2(\varphi_2\varphi_t + \chi_2\chi_t)\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}t + (\varphi_1^2 + \chi_1^2)\,\mathrm{d}x_1^2 \\ & + 2(\varphi_1\varphi_2 + \chi_1\chi_2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 + (\varphi_2^2 + \chi_2^2)\,\mathrm{d}x_2^2 \end{aligned} \tag{39}$$

die Gestalt (31) annimmt. Der Vergleich von (31) mit (39) ergibt

$$\left.\begin{array}{ll} (\alpha) & \varphi_t^2 + \chi_t^2 = 2\left[G'(t) - \Phi(x) + \dfrac{\partial\,\psi(x\,t)}{\partial\,t}\right] \\ (\beta) & (\varphi_1\varphi_t + \chi_1\chi_t) = A_1(x) + \dfrac{\partial\,\psi}{\partial\,x_1} \\ (\gamma) & (\varphi_2\varphi_t + \chi_2\chi_t) = A_2(x) + \dfrac{\partial\,\psi}{\partial\,x_2} \\ (\delta) & \varphi_1^2 + \chi_1^2 = \gamma_{11}(x) \\ (\varepsilon) & \varphi_1\varphi_2 + \chi_1\chi_2 = \gamma_{12}(x) \\ (\zeta) & \varphi_2^2 + \chi_2^2 = \gamma_{22}(x). \end{array}\right\} \tag{40}$$

Differentiation von (δ), (ε) und (ζ) führt zu

$$(\delta')\ \varphi_1\varphi_{1t} = 0, \quad (\varepsilon')\ \varphi_1\varphi_{2t} + \varphi_{1t}\varphi_2 + \chi_1\chi_{2t} + \chi_{1t}\chi_2 = 0,$$
$$(\varepsilon')\ \varphi_2\varphi_{2t} + \chi_2\chi_{2t} = 0.$$

Die erste und letzte Gleichung schreiben wir in der Gestalt

$$\frac{\varphi_{1t}}{\chi_1} = -\frac{\chi_{1t}}{\varphi_1} = \alpha, \quad \frac{\varphi_{2t}}{\chi_2} = -\frac{\chi_{2t}}{\varphi_2} = \beta, \tag{δ'',ζ''}$$

wobei α und β vorläufig noch unbestimmte Funktionen von x und t bedeuten. Sie sind lediglich Abkürzungen für die beiden Seiten der Gleichungen (δ'',ζ''). Wenn wir nun für φ_{1t}, χ_{1t}, φ_{2t} und χ_{2t} aus

$$\varphi_{1t} = \alpha\chi_1, \quad \varphi_{2t} = \beta\chi_2, \tag{ε''}$$
$$\chi_{1t} = -\alpha\varphi_1, \quad \chi_{2t} = -\alpha\varphi_2 \tag{ζ''}$$

in (ε') einsetzen und entsprechend zusammenfassen, erhalten wir

$$(\alpha - \beta)(\varphi_2\chi_1 - \chi_2\varphi_1) = 0. \tag{41}$$

Auf Grund der Voraussetzung (38), die erfüllt sein muß, damit (38) eine umkehrbare Transformation darstellt, folgt hieraus

$$\alpha = \beta. \tag{42}$$

Wir differenzieren nun (β) nach t, (α) nach x_1 und subtrahieren (α) von (β) und erhalten, wenn wir analog mit (α) und (γ) verfahren:

$$\varphi_1 \varphi_{tt} + \chi_2 \chi_{tt} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \tag{β'}$$

$$\varphi_2 \varphi_{tt} + \chi_2 \chi_{tt} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_2}. \tag{γ'}$$

Differenzieren wir (β') nach x_2, (γ') nach x_1 und subtrahieren wir beide Gleichungen voneinander

$$\varphi_1 \varphi_{2tt} - \varphi_2 \varphi_{1tt} + \chi_1 \chi_{2tt} - \chi_2 \chi_{1tt} = 0. \tag{σ}$$

Durch Differentiation von (ε''), (ζ'') ergibt sich

$$\varphi_{2tt} = \alpha_t \chi_2 + \alpha \chi_{2t} = \alpha_t \chi_2 - \alpha^2 \varphi_2, \chi_{2tt} = -\alpha_t \varphi_2 - \alpha \varphi_{2t} = -\alpha_t \varphi_2 - \alpha^2 \chi_2$$

$$\varphi_{1tt} = \alpha_t \chi_1 + \alpha \chi_{1t} = \alpha_t \chi_1 - \alpha^2 \varphi_1, \chi_{1tt} = -\alpha_t \varphi_1 - \alpha \varphi_{1t} = -\alpha_t \varphi_1 - \alpha^2 \chi_1$$

Wenn wir dies in (σ) einsetzen und entsprechend zusammenfassen, folgt hieraus die Beziehung

$$2 \alpha_t (\chi_2 \varphi_1 - \chi_1 \varphi_2) = 0, \tag{τ}$$

welche [wieder auf Grund von (38)] zeigt, daß α_t verschwindet. Es ist also α eine Funktion von x_1 und x_2 allein.

Aus (ε''), (ζ'') erhält man durch Differentiation nach x_1 bzw. x_2

$$(\lambda) \quad \varphi_{12t} = \alpha_2 \chi_1 + \alpha \chi_{12}, \qquad (\mu) \quad \chi_{12t} = -\alpha_2 \varphi_1 - \alpha \varphi_{12},$$

$$(\lambda') \quad \varphi_{21t} = \alpha_1 \chi_2 + \alpha \chi_{21}, \qquad (\mu') \quad \chi_{21t} = -\alpha_1 \varphi_1 - \alpha \varphi_{21}.$$

Durch Subtraktion von (λ) und (λ') bzw. (μ) und (μ') ergibt sich hieraus zur Bestimmung von α_1 und α_2 das homogene Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \alpha_2 \chi_1 - \alpha_1 \chi_2 &= 0 \\ \alpha_2 \varphi_1 - \alpha_1 \varphi_2 &= 0 \end{aligned} \qquad \left| \begin{matrix} \chi_1 & \chi_2 \\ \varphi_1 & \varphi_2 \end{matrix} \right| \neq 0,$$

dessen Determinante nach Voraussetzung (38) von Null verschieden ist. Es ist somit auch $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$. Die Funktion $\alpha(x_1 x_2)$ ist daher eine Konstante, die wir im folgenden wit ω bezeichnen wollen.

Wenn wir (β) nach x_2, (γ) nach x_1 differenzieren und die so erhaltenen Gleichungen voneinander subtrahieren, ergibt sich

$$\omega (\varphi_1 \chi_2 - \chi_1 \varphi_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \right). \tag{41}$$

Wegen $\varphi_1 \chi_2 - \chi_1 \varphi_2 \neq 0$ haben wir nun für das folgende zwei Fälle zu unterscheiden, die, wie wir sehen werden, die beiden typischen Lösungen der Aufgabe darstellen:

$$1. \quad \frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} = 0, \quad \text{rot } \mathfrak{A} = 0,$$

$$2. \quad \frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \neq 0, \quad \text{rot } \mathfrak{A} \neq 0.$$

Im ersten Falle ist die Trägheitskraft (28) von $\mathfrak{v}$ unabhängig. Da dann $\mathrm{d}\Lambda = A_k \, \mathrm{d}x^k$ ein vollständiges Differential ist, können wir die Funktion Λ in (31) zu Ψ ziehen, also überhaupt $\mathfrak{A} = 0$ setzen. Aus (41) ergibt sich, daß in diesem Falle die Konstante ω verschwindet. Für φ und χ erhält man dann aus (ε'') und (ε'') die Bedingungen

$$\varphi_{1t} = 0, \qquad \varphi_{2t} = 0,$$
$$\chi_{1t} = 0, \qquad \chi_{2t} = 0,$$

deren Integration zu den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x = \varphi(x_1 x_2 t) &= f(x_1 x_2) + l(t), \\ y = \chi(x_1 x_2 t) &= g(x_1, x_2) + m(t) \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

führt. Die Funktionen $l(t)$ und $m(t)$ bestimmen sich, wenn wir die Lösungen (42) in Gleichung (β'), (γ') einsetzen. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} f_1 l''(t) + g_1 m''(t) &= \Phi_1, \\ f_2 l''(t) + g_2 m''(t) &= \Phi_2. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Hieraus könnten wir $l''(t)$ und $m''(t)$ berechnen. Da sich so für $l''(t)$ und $m''(t)$ Funktionen von x_1, x_2 ergeben würden, $l(t)$ und $m(t)$ aber bloße Funktionen von t sind, folgt hieraus, daß $l''(t)$ und $m''(t)$ Konstante sind:

$$\left.\begin{aligned} l''(t) = a, \quad l(t) &= \frac{a}{2} t^2 + c_1 t + d_1, \\ m''(t) = b, \quad m(t) &= \frac{b}{2} t^2 + c_2 t + d_2. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Für Φ erhält man dann aus (43)

$$\Phi = a f(x_1, x_2) + b g(x_1 x_2). \tag{45}$$

Wenn wir noch im bewegten System durch

$$y_1 = f(x_1, x_2), \qquad y_2 = g(x_1, x_2) \tag{46}$$

neue Koordinaten y_1, y_2 einführen, erhält man für die Transformationsformeln (42) und die Funktion $\Phi(y_1, y_2)$ Ausdrücke der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} x = \varphi(y_1, y_2, t) &= y_1 + \frac{a}{2} t^2 + c_1 t + \mathrm{d}_1 \\ y = \chi(y_1, y_2, t) &= y_2 + \frac{b}{2} t^2 + c_2 t + d_2 \end{aligned}\right\} \qquad \Phi = a y_1 + b y_2. \tag{47}$$

Das Linienelement (31) wird

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s^2 &= \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 \\ &= d\left[\frac{1}{3a}(at+c_1)^3 + \frac{1}{3b}(bt+c_2)^3 + 2(at+c_1)y_1 + 2(bt+c_2)y_2\right]\mathrm{d}t \\ &\qquad - (a y_1 + b y_2)\,\mathrm{d}t^2 + \mathrm{d}y_1^2 + \mathrm{d}y_2^2, \end{aligned} \tag{48}$$

und man hat also

$$G(t) = \frac{1}{3a}(at+c_1)^3 + \frac{1}{3b}(bt+c_2)^3,$$

$$\psi(y_1 t) = 2(at+c_1)y_1 + 2(bt+c_2)y_2, \quad \Phi(y) = a y_1 + b y_2. \tag{49}$$

Für die Trägheitskräfte (28) erhalten wir

$$S_1 = -a, \qquad S_2 = -b. \tag{50}$$

Da $\mathrm{d}\sigma^2$ die Gestalt $\mathrm{d}\sigma^2 = \mathrm{d}y_1^2 + \mathrm{d}y_2^2$ hat, ist auch das beschleunigte Bezugssystem ein rechtwinkliges Cartesisches Koordinatensystem, das sich nach (47) mit der konstanten Beschleunigung $b_x = a$, $b_y = b$ und der konstanten Geschwindigkeit $c_x = c_1$, $c_y = c_2$ gegenüber dem Inertialsystem bewegt. Die Trägheitskräfte sind natürlich, wie aus (50) hervorgeht, dieser Beschleunigung gleich, aber entgegengesetzt gerichtet. Es ist dies das Beispiel, das unter dem Namen „Einstein-Kasten" in der allgemeinen Relativitätstheorie große Berühmtheit erlangt hat. Daß es ein zeitunabhängiges Trägheitsfeld besitzt, ist trivial. Für uns ist hier wesentlich, daß es das *einzige* „Nicht-Inertialsystem" ist, in dem die Trägheitskraft von der Zeit und Geschwindigkeit unabhängig ist.

Der zweite Fall ist der, daß $\mathrm{rot}\,\mathfrak{A} \neq 0$, also nach (41) auch $\omega \neq 0$. Aus den beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{1t} &= \omega\chi_1, & \varphi_{1t} &= -\omega\varphi_1, \\ \varphi_{2t} &= \omega\chi_2, & \chi_{2t} &= -\omega\varphi_2 \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

erhalten wir durch Integration nach x_1 und x_2

$$\left.\begin{aligned} \varphi_t &= \omega\chi + a(t), \\ \chi_t &= -\omega\varphi + b(t). \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Nach einem bekannten Satz ist das allgemeine Integral dieser Differentialgleichungen die Summe aus dem allgemeinen Integral des entsprechenden homogenen Systems und zwei partikulären Lösungen von (52). Die Lösung des homogenen Systems ist bekannt. Setzt man in

$$\varphi_t = \omega\chi, \qquad \chi_t = -\omega\varphi$$

für $\varphi = Ae^{i\lambda t}$ und $\chi = Be^{i\lambda t}$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} A\lambda - \omega B &= 0, \\ B\lambda + \omega A &= 0 \end{aligned} \qquad \text{also} \quad \lambda = \pm i\omega. \tag{53}$$

Sind ferner $f(t)$ und $g(t)$ die partikulären Integrale, die mit den willkürlichen Funktionen $a(t)$ und $b(t)$ durch die Beziehungen

$$f'(t) = \omega g(t) + b(t),$$
$$g'(t) = -\omega f(t) + a(t)$$

zusammenhängen, somit gleichfalls willkürlich gewählt werden können, so erhält man

$$\varphi = A_+(x_1 x_2) e^{i\omega t} + A_-(x_1, x_2) e^{-i\omega t} + f(t),$$
$$\chi = \frac{1}{\omega}\frac{\partial}{\partial t}(\varphi - f) + g(t);$$

reell geschrieben, lauten diese Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x = \varphi &= F(x_1, x_2)\sin\omega t + G(x_1, x_2)\cos\omega t + f(t), \\ y = \chi &= F(x_1, x_2)\cos\omega t - G(x_1, x_2)\sin\omega t + g(t). \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Führen wir im bewegten Raum noch durch

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= F(x_1, x_2), \\ y_2 &= G(x_1, x_2) \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

neue Koordinaten ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} x = \varphi(y_1, y_2, t) &= y_1\sin\omega t + y_2\cos\omega t + f(t), \\ y = \chi(y_1, y_2, t) &= y_1\cos\omega t - y_2\sin\omega t + g(t). \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Gehen wir mit diesen Lösungen in die Bedingungen (β') und (γ') ein, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} f''(t)\sin\omega t + g''(t)\cos\omega t &= \Phi_1 + \omega^2 y_1 \ (= A\omega^2), \\ f''(t)\cos\omega t - g''(t)\sin\omega t &= \Phi_2 + \omega^2 y_2 \ (= B\omega^2). \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Da links eine Funktion von t allein, rechts eine solche allein von x_1 und x_2 steht, müssen beide Seiten der Gleichungen Konstante sein, die wir mit $A\omega^2$ und $B\omega^2$ bezeichnen. Aus (57) folgt durch Auflösung

$$f''(t) = \omega^2 A\sin\omega t + \omega^2 B\cos\omega t,$$
$$g''(t) = \omega^2 A\cos\omega t - \omega^2 B\sin\omega t.$$

Die Integration ergibt

$$f(t) = -A\sin\omega t + B\cos\omega t + c_1 t + E,$$
$$g(t) = -A\cos\omega t - B\sin\omega t + c_2 t + F.$$

Es ist also

$$\left.\begin{aligned} x = \varphi &= (y_1 - A)\sin\omega t + (y_2 + B)\cos\omega t + c_1 t + E \\ y = \chi &= (y_1 - A)\cos\omega t + (y_2 + B)\cos\omega t + c_2 t + F \end{aligned}\right\} \quad (E, F = \text{const}).$$

Man erkennt hieraus, daß die beiden Konstanten Null gesetzt werden können, was einfach auf eine triviale Verschiebung des Koordinatenursprungs hinauskommt. Wir haben somit die endgültigen Lösungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \varphi(y_1, y_2, t) = y_1 \sin\omega t + y_2 \cos\omega t + c_1 t + E, \\ y &= \chi(y_1, y_2, t) = y_1 \cos\omega t - y_2 \sin\omega t + c_2 t + F. \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

und sie zeigen, daß das neue System ein rechtwinkliges Cartesisches Koordinatensystem ist, das gegenüber dem Ruhsystem mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω rotiert. Das Linienelement erhält im b. B. die Gestalt

$$\mathrm{d}s^2 = +(y_1^2 + y_2^2)\,\omega^2\,\mathrm{d}t^2 - 2\omega\,(y_2\,\mathrm{d}y_1 - y_1\,\mathrm{d}y_2)\,\mathrm{d}t + \mathrm{d}y_1^2 + \mathrm{d}y_2^2, \tag{59}$$

und die Scheinkräfte ergeben sich hieraus nach (28), da

$$\Phi = -\tfrac{1}{2}(y_1^2 + y_2^2)\,\omega^2, \qquad A_1 = -\omega y_2, \qquad A_2 = +\omega y_1 \tag{60}$$

ist, zu

$$S_1 = 2\omega\dot{y}_2 + \omega^2 y, \qquad S_2 = -2\omega\dot{y}_1 + \omega^2 y_2.$$

Sie sind natürlich mit den bekannten *Corriolis- und Zentrifugalkräften* identisch. Aus den beiden gefundenen Lösungen für den ebenen Fall können wir sogleich eine solche für den dreidimensionalen Fall angeben, indem wir der eben gefundenen Rotation in der y_1, y_2-Ebene die früher angegebene gleichförmige Beschleunigung in der z-Richtung überlagern. Wir wollen sogleich zeigen, und zwar durch eine von den vorhergehenden Überlegungen unabhängige Betrachtung, daß dieses schraubenförmig bewegte Bezugssystem das einzige ist, in dem ein zeitlich konstantes Trägheitsfeld herrscht. Vorher wollen wir jedoch zum Zwecke späterer Anwendung die als Spezialfall im vorhergehenden enthaltene Tatsache anmerken, daß die Transformation (58) die *einzige* ist, welche das Linienelement $\mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2$ in ein solches $\mathrm{d}\sigma^2 = g\,\mathrm{d}t^2 + g_i\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}x^2 + g_{ik}\mathrm{d}x^i\mathrm{d}x^k$ derart überführt, daß die Größen g, g_i und g_{ik} von der Zeit unabhängig sind.

Gehen wir jetzt vom Inertialsystem x, y, z durch

$$x = \varphi(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = \chi(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = \psi(x_1, x_2, x_3, t) \tag{61}$$

zu einem allgemeinen b. B. über, so wird das Linienelement

$$\begin{aligned}\mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}z^2 = (\varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2)\,\mathrm{d}t^2 + 2\,(\varphi_0\varphi_i + \chi_0\chi_i \\ + \psi_0\psi_i)\,\mathrm{d}x^i\mathrm{d}t + (\varphi_i\varphi_k + \chi_i\chi_k + \psi_i\psi_k)\,\mathrm{d}x^i\mathrm{d}x^k.\end{aligned} \tag{62}$$

Wir verlangen, daß das Linienelement $\mathrm{d}\sigma^2 = g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k$ mit $g_{ik} = \varphi_i\varphi_k + \chi_i\chi_k + \psi_i\psi_k$ im neuen System stationär sei, d. h. obwohl die Funktionen φ, χ und ψ die Zeit t enthalten, soll in den Ausdrücken $\varphi_i(t)\,\varphi_k(t) + \chi_i(t)\,\chi_k(t) + \psi_i(t)\,\psi_k(t)$ nicht vorkommen. Wir wollen zeigen, daß

es unter dieser Voraussetzung immer möglich ist, im b. B. rechtwinklige Cartesische Koordinaten einzuführen, daß man also das b. B. immer als ein irgendwie bewegtes Cartesisches System auffassen kann.

Da t in $\varphi_i \varphi_k + \chi_i \chi_k + \psi_i \psi_k$ nicht mehr vorkommt, können wir t einen beliebigen speziellen Wert beilegen, etwa t gleich 1 setzen, ohne dadurch die Werte der g_{ik} irgendwie zu spezialisieren.

Wenn wir also im b. B. die Koordinatentransformation

$$y_1 = \varphi(x_1, x_2, x_3, 1), \quad y_2 = \chi(x_1, x_2, x_3, 1), \quad y_3 = \psi(x_1, x_2, x_3, 1) \tag{63}$$

vornehmen, die aus (61) dadurch hervorgeht, daß man hierin $t = 1$ setzt, so erhält das Linienelement in den neuen Koordinaten y_1, y_2, y_3 wegen $\mathrm{d}y_1 = \varphi_i \mathrm{d}x^i$, $\mathrm{d}y_2 = \chi_i \mathrm{d}x^i$, $\mathrm{d}y_3 = \psi_i \mathrm{d}x^i$ die Gestalt

$$\mathrm{d}s^2 = (\varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2)\mathrm{d}t^2 + 2(\varphi_0 \varphi_i + \chi_0 \chi_i + \psi_0 \psi_i)\frac{\partial x^i}{\partial y^k}\mathrm{d}y^k \mathrm{d}t + (\mathrm{d}y_1^2 + \mathrm{d}y_2^2 + \mathrm{d}y_3^2), \tag{64}$$

wobei sich die Funktionen $\frac{\partial x^i}{\partial y^k}$ aus (63) berechnen. Da $\mathrm{d}\sigma^2$ in (64) die Gestalt $\mathrm{d}\sigma^2 = \mathrm{d}y_1^2 + \mathrm{d}y_2^2 + \mathrm{d}y_3^2$ hat, ist somit das System der Koordinaten y_1, y_2, y_3 ein rechtwinkliges Cartesisches System.

Wir können die Möglichkeit, das b. B. als bewegtes Cartesisches System aufzufassen, auch auf folgende Art aus dem stationären Charakter des Linienelements erschließen. Ist die Metrik im bewegten System zeitunabhängig, so heißt dies, daß sich die Winkel und Entfernungen zwischen den einzelnen Koordinatenlinien mit der Zeit nicht ändern. Das ganze Koordinatennetz muß sich daher im Laufe der Zeit wie ein starrer Körper bewegen. Nun kann man aber jede Bewegung eines starren Körpers durch die Bewegung eines in ihm festliegenden Cartesischen Bezugssystems charakterisieren, auf das man die Punkte des Körpers bezieht. Nach einem bekannten Satz der Kinematik kann man nun in jedem Zeitmoment die Bewegung in zwei Bestandteile zerlegen: 1. in die Bewegung des Koordinatenursprungs des körperfesten Systems, und 2. in eine Drehung dieses Koordinatensystems um eine Momentanachse. Es sei $\mathfrak{r} \equiv x, y, z$ der Radiusvektor im Ruhsystem, $\mathfrak{s} \equiv x_1, x_2, x_3$ der Radiusvektor im körperfesten System, $\mathfrak{a}$ sei der Radiusvektor vom Ursprung des Ruhsystems zu demjenigen im Körper. Es gilt dann $\mathfrak{r} = \mathfrak{a} + \mathfrak{s}$, weiter ist $\dot{\mathfrak{r}} = \dot{\mathfrak{a}} + \dot{\mathfrak{s}}$. Die totale Änderung $\dot{\mathfrak{s}}$ von $\mathfrak{s}$ kann man nun nach einer bekannten Formel von Euler zerlegen in $\dot{\mathfrak{s}} = \mathfrak{v}_r + (\mathfrak{w} \times \mathfrak{s})$, wobei $\mathfrak{v}_r$ die relative Änderung von $\mathfrak{s}$ in bezug auf das mitbewegte Bezugssystem ist und durch den Vektor

$\mathfrak{v}_r \equiv \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3$[1]) gemessen wird. $\mathfrak{w}$ ist der momentane Drehvektor. Indem wir diese Formel noch einmal differenzieren und die totale Änderung der Relativgeschwindigkeit $\dot{\mathfrak{v}}_r$ wieder entsprechend der Eulerschen Formel durch $\dot{\mathfrak{v}}_r = \mathfrak{b}_r + (\mathfrak{w} \times \mathfrak{v}_r)$ ersetzen, in der $\mathfrak{b}_r$ die Relativbeschleunigung bedeutet, erhalten wir endgültig die bekannte Beziehung

$$\mathfrak{b} = \mathfrak{b}_r + \ddot{\mathfrak{a}} + (\dot{\mathfrak{w}} \times \mathfrak{s}) + \mathfrak{w} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{s}) + 2\,(\mathfrak{w} \times \mathfrak{v}_r). \tag{65}$$

Die im körperfixen System auftretende Scheinkraft, die der kräftefreien Bewegung $\mathfrak{b} = 0$ im Ruhsystem entspricht, ist somit

$$\mathfrak{b}_r = -\ddot{\mathfrak{a}} - (\dot{\mathfrak{w}} \times \mathfrak{s}) - \mathfrak{w} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{s}) - (\mathfrak{w} \times \mathfrak{v}_r). \tag{66}$$

Man erkennt hieraus sogleich, daß $\dot{\mathfrak{w}} = 0$, also der Drehvektor $\mathfrak{w}$ zeitlich konstant sein muß, damit sich $\mathfrak{b}_r$ mit der Zeit nicht ändere. Da die Lage der Achsen des Körpersystems willkürlich ist, können wir die x_3-Achse in die Richtung des Drehvektors $\mathfrak{w}$ legen. Mit $\mathfrak{w} = \omega i_3$ erhalten wir dann

$$\mathfrak{b}_r = -\ddot{\mathfrak{a}} + i_1\,(x_1\,\omega^2 + 2\,x_2\omega) + i_2\,(x_2\omega^2 - 2\,x_1\omega). \tag{67}$$

Würde nun $\ddot{\mathfrak{a}}$ eine Komponente senkrecht zu $\mathfrak{w}$ besitzen, so könnte $\mathfrak{b}_r$ nicht zeitlich konstant sein, da sich ja die auf $\mathfrak{w}$ senkrecht stehende $x_1\,x_2$-Ebene mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω dreht. Es ist daher $\ddot{\mathfrak{a}} = a i_3$ und wir erhalten daher endgültig aus (67) die Komponenten der Scheinkräfte zu

$$S_1 = (b_r)_1 = 2\,x_2\omega + x_1\,\omega^2, \quad S_2 = (b_r)_2 = -2\,x_1\omega + x_2\,\omega^2,$$
$$S_3 = (b_r)_3 = -a, \tag{68}$$

welche natürlich mit den früheren Formeln (60) und (58) übereinstimmen. Die aufgestellte Behauptung über die beschleunigten Bezugssysteme, welche ein stationäres Trägheitsfeld besitzen, ist damit vollständig bewiesen.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

[1]) Hier sind natürlich x_1, x_2, x_3 rechtwinkelige kartesische Koordinaten.

Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Es werden Glimmentladungen in Sauerstoff (+ Wasserdampf) von 2 bis 9 mm Hg untersucht, deren Kathode durch einen Elektrolyten gebildet wird. Als Elektrolyt wird Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen, Kalilauge und Natronlauge verwendet. Die (in bezug auf den Elektrodenabstand) *minimale* Brennspannung der Entladung, die mit großer Annäherung gleich dem normalen Kathodenfall ist, wird gemessen, und mit der unter sonst möglichst gleichen Verhältnissen bei Verwendung einer Platinkathode auftretenden Brennspannung verglichen. Der Unterschied ist verhältnismäßig gering, maximal 30 Volt. Die Brennspannung bei einem Elektrolyt als Kathode liegt teils etwas höher, teils etwas niedriger als bei Platin. Hierdurch ist gezeigt, daß für die Glimmentladung die metallische Natur der Kathode, d. h. das Vorhandensein „freier" Elektronen, nicht wesentlich ist, daß vielmehr die für die Unterhaltung der Entladung notwendigen Elektronen ebenso gut auch aus einer Elektrolytoberfläche losgelöst werden können, soweit sie nicht aus dem Gase stammen. Die Möglichkeit einer genügend niedrigen Elektronenablösearbeit bei einem Elektrolyten wird diskutiert.

1. Einleitung. Es ist bekannt, daß eine Bogenentladung zwischen einem flüssigen Elektrolyten, etwa einer Salzlösung, und einer metallischen Elektrode dann und *nur* dann brennt, wenn der Elektrolyt *Anode* der Entladung ist. Dies wird nach der thermischen Bogentheorie so gedeutet, daß der Elektrolyt wegen seiner durch die Verdampfung begrenzten, verhältnismäßig niederen Temperatur zur thermischen Elektronenemission unfähig und daher nicht imstande ist, die Kathode einer Bogenentladung zu bilden.

Es ist nun die Frage von Interesse, wie die Verhältnisse bei einer *Glimmentladung* bei niederem Druck liegen, die zwischen einem flüssigen Elektrolyten und einer metallischen Elektrode brennt. Hier spielt zwar eine thermische Elektronenemission keine Rolle, aber man nimmt doch an, daß die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Elektronen ebenfalls überwiegend aus der Kathode stammen, aus der sie durch den Aufprall der positiven Ionen losgelöst werden. Die sicher vorhandene Abhängigkeit der Brennspannung bzw. des normalen Kathodenfalls einer Glimmentladung vom Kathodenmaterial, sowie die bekannten Schattenversuche[1]) stützen diese Annahme. Einen besonders großen Einfluß auf die Brennspannung bzw. den normalen Kathodenfall sollte man *dann* erwarten, wenn statt einer

[1]) Siehe z. B. R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. 2. Aufl., S. 410—412. Leipzig 1934.

metallischen Elektrode, die freie Elektronen mit verhältnismäßig niederer Austrittsarbeit enthält, ein *Elektrolyt* als Kathode einer Glimmentladung dient. Die Messung der Brennspannung oder des normalen Kathodenfalls einer Glimmentladung, die einen Elektrolyt als Kathode hat, und vor allem die Untersuchung der Frage, ob die genannten Größen eine wesentliche *Erhöhung* erfahren gegenüber einer vergleichbaren Glimmentladung mit metallischer Kathode, ist also geeignet, neues Licht auf die in der Glimmentladung auftretenden Elementarprozesse der Elektronenerzeugung zu werfen.

Nun sind Glimmentladungen zwischen einer metallischen Elektrode und einem Elektrolyten schon früher, wenn auch recht selten, Gegenstand der Untersuchung gewesen, so z. B. in den Arbeiten von J. Gubkin[1]) und A. Makowetzky[2]). Aus diesen Arbeiten läßt sich aber nichts über eine etwaige Erhöhung der Brennspannung entnehmen, da Gubkin die Brennspannung überhaupt nicht gemessen hat und die Messungen von Makowetzky, der vor allem die chemischen Wirkungen einer solchen Entladung untersuchte, keinen Vergleich zwischen der Brennspannung mit Elektrolytkathode und derjenigen mit metallischer Kathode erlauben, da die letztere nur bei heißer Kathode gemessen wurde, wo sie bekanntlich wesentlich tiefer liegt.

Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, unter möglichst sauberen Bedingungen gute Vergleichsmessungen zu machen zwischen einer Entladung mit Elektrolytkathode und einer solchen mit metallischer Kathode, und dabei nach Möglichkeit auch *verschiedene* Elektrolyte zu untersuchen. Die Größe, die für den Vergleich beider Entladungen zweckmäßigerweise herangezogen wird, ist der *normale Kathodenfall*, in dem sich eine Abhängigkeit vom Kathodenmaterial äußern muß. Nun läßt sich die Messung des normalen Kathodenfalls, für die man auf Sondenmethoden angewiesen wäre, vollwertig ersetzen durch die Messung der *minimalen Brennspannung* der Entladung, d. h. derjenigen Brennspannung, die in bezug auf den veränderlichen Abstand planparalleler Elektroden ein — von der Stromstärke weitgehend unabhängiges — Minimum darstellt. Dieses Minimum wird bei einem Elektrodenabstand erreicht, bei dem die positive Säule auf die Länge Null zusammengeschrumpft ist, auch das positive Glimmlicht verschwunden ist, die Anode aber noch nicht in das Gebiet des negativen Glimmlichts eintaucht.

---

[1]) J. Gubkin, Wied. Ann. **32**, 114, 1887. — [2]) A. Makowetzky, ZS. f. Elektrochem. **17**, 217, 1911.

Auf die Möglichkeit, den normalen Kathodenfall durch die minimale Brennspannung zu messen, hat zuerst Güntherschulze[1]) hingewiesen. Durch eine sehr sorgfältige Untersuchung hat dann C. Jung[2]) gezeigt, daß die minimale Brennspannung zwar ein wenig vom Anodenmaterial abhängig ist, bei den meisten Anodenmetallen aber nur wenige Volt oberhalb des durch Sondenmessungen gewonnen normalen Kathodenfalls liegt.

II. Vorversuche und Störeffekte. Als Elektrolyt kam, um überhaupt niedrige Gesamtdrucke erreichen zu können nur ein solcher in Frage, der einen niedrigen Wasserdampfdruck hat. Am günstigsten ist hier mehr oder weniger konzentrierte *Schwefelsäure*. Weiterhin war auch mit starker *Kalilauge* und *Natronlauge* die Bedingung eines nicht zu hohen Wasserdampfdruckes zu erfüllen.

Ein niederer Gesamtdruck des Gases mußte deswegen gewählt werden, weil sonst die Dicke des negativen Glimmlichts und des Hittorfschen Dunkelraumes, und damit der zur minimalen Brennspannung gehörige Elektrodenabstand zu gering geworden wäre. Während dies bei festen Elektroden nur eine gute Planparallelität und eine feine Einstellvorrichtung des Abstandes erfordert hätte, ist ein zu kleiner Elektrodenabstand unmöglich, sobald die eine Elektrode durch eine Flüssigkeitsoberfläche gebildet wird, da von einer gewissen Feldstärke ab die Flüssigkeit durch elektrostatische Kräfte an die Gegenelektrode herangezogen wird. Infolge dieser Erscheinung betrug der kleinste verwendbare Elektrodenabstand etwas mehr als $^1/_2$ mm, und entsprechend war der verwendbare Gesamtdruck — Bereich nach oben begrenzt (maximal etwa 10 mm Hg).

Als Füllgas war zunächst Luft in Aussicht genommen. Es ist jedoch zu bedenken, daß immer ein dem Wasserdampfdruck des betreffenden Elektrolyten entsprechender Wasserdampfgehalt anwesend ist, und daß insbesondere bei verschiedenen Gesamtdrucken auch die *Zusammensetzung* im Gasraum verschieden ist, von überwiegendem Vorhandensein von Luft (bei hohem Gesamtdruck) durch alle Mischungsverhältnisse hindurch bis zum reinen Wasserdampf (beim niedersten möglichen Gesamtdruck = dem Sättigungsdruck des Elektrolyten). Man mißt also bei Änderung des Gesamtdrucks hier niemals die reine *Druck*abhängigkeit irgendeiner Größe, da sich die Gaszusammensetzung zwangsläufig mitändert.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **30**, 175, 1924. — [2]) C. Jung, Helv. Phys. Acta **4**, 189, 1931.

In einer Reihe von Versuchen wurde nun der Vergleich einer Elektrolytkathode mit einer Metallkathode unter sonst gleichen Bedingungen durch einfache *Umpolung* der Entladungsstrecke durchzuführen versucht. Die Entladungsstrecke bestand aus einer Oberfläche von 80%iger H_2SO_4 (10 cm Durchmesser), und einer kreisrunden Pt-Elektrode von 27 mm Durchmesser in 12 mm Abstand[1]) von der H_2SO_4 Oberfläche. Der Schwefelsäure wurde der Strom durch eine seitlich eingetauchte Platinelektrode zugeführt. Der H_2O-Dampfdruck der 80%igen H_2SO_4 ist bei 20°C 0,3 mm Hg. Das übrige Füllgas war Luft. Gemessen wurde die Brennspannung in Abhängigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Drucken (1 mm Hg — 11 mm Hg), und zwar immer einmal mit der Schwefelsäure als Kathode, und dann umgepolt, mit dem Platin als Kathode. Die Brennspannung hatte, besonders bei höheren Drucken, eine merkliche Stromstärkeabhängigkeit im Sinn einer fallenden Charakteristik, da der Elektrodenabstand größer war, als der zur minimalen Brennspannung gehörige. Unterhalb einer gewissen Stromstärke (1 bis 3 mA) schlug die kontinuierliche Glimmentladung in eine intermittierende Form mit wesentlich höherer Brennspannung und so hoher Kippfrequenz um, daß sie äußerlich meist den Eindruck einer kontinuierlichen Entladung machte, und nur unter gewissen Bedingungen durch einen hohen, singenden Ton ihren intermittierenden Charakter verriet.

Bei den Messungen zeigte sich, daß beim Senken und Steigern der Stromstärke die Brennspannung eine beträchtliche Hysterese aufwies; und zwar war die Hysterese nur wenig ausgeprägt, wenn die Schwefelsäure, sehr stark dagegen, wenn das Platin als Kathode diente. Das Hauptergebnis aber bestand darin, daß die Brennspannung bei der H_2SO_4-Kathode 60 Volt (bei 1 mm Hg) bis 130 Volt (bei 11 mm Hg) *höher* lag als unter sonst gleichen Umständen bei der Pt-Kathode. Es schien also die Vermutung, daß eine Glimmentladung mit Elektrolytkathode eine wesentlich höhere Brennspannung aufweisen müßte, bestätigt.

Nun zeigten die späteren, unter sauberen Bedingungen durchgeführten Versuche, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen der Vorversuche die beiden Brennspannungen (mit Elektrolyt oder Platin als Kathode) nur einen recht geringfügigen Unterschied aufweisen. Das Fehlergebnis der

[1]) Der Elektrodenabstand war bei diesen Vorversuchen *fest*, und bei allen Drucken derselbe. Die Brennspannung ist dabei natürlich *nicht* die minimale, sondern wesentlich höher, da die Entladung noch einen ausgedehnten positiven Rumpf besitzt. Ein *Vergleich* der Brennspannungen bei vertauschter Polung ist trotzdem möglich.

Vorversuche kann nur auf folgenden Umstand zurückzuführen sein, der tatsächlich eine Erklärung der Diskrepanz, wie auch der starken Hysterese bei den Vorversuchen liefert:

Eine Glimmentladung, deren eine Elektrode durch einen Elektrolyten gebildet wird, ist untrennbar verknüpft mit einer *elektrolytischen Zersetzung* dieses Elektrolyten. Und zwar ist die Grenzfläche Flüssigkeit—Gas, wenn sie Kathode der Glimmentladung ist, Anode für die elektrolytische Zersetzung und umgekehrt. An der Schwefelsäureoberfläche entwickelt sich also Sauerstoff, wenn sie Kathode, Waserstoff, wenn sie Anode der Glimmentladung ist. Diese Gase entwickeln sich natürlich nicht in Blasenform, sondern völlig unsichtbar unmittelbar aus der Oberfläche, während das jeweils andere Gas sich in Blasenform an der in die Schwefelsäure eingetauchten Zuführungselektrode bildet. Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich in der Entladung laufend zu Wasserdampf, welcher wieder von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Es tritt daher auch bei längerdauernder Entladung keine dauernde Drucksteigerung im Gasraum ein, was durch direkte Beobachtung bestätigt werden konnte. Da aber Wasserstoff und Sauerstoff räumlich getrennt entstehen, wird im eigentlichen Entladungsraum überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein, wenn die Schwefelsäure Kathode der Glimmentladung ist, überschüssiger Wasserstoff dagegen, wenn sie die Anode bildet. Die Entladung brennt daher in den beiden durch Umpolung erzielbaren Fällen gar nicht in derselben Gasatmosphäre; die Brennspannung ist, falls die Schwefelsäure Kathode ist, durch den Sauerstoff gegenüber Luft (etwas) erhöht, im anderen Fall durch den Wasserstoff (stark) erniedrigt. Die 60 bis 130 Volt Differenz brauchen nicht durch die verschiedenen Kathoden bedingt zu sein, sondern können ganz oder teilweise in der verschiedenen Gasatmosphäre ihre Ursache haben. Da die Zusammensetzung dieser Mischatmosphäre offentsichtlich von der Stromstärke abhängt, ist hiermit auch die Stromstärke — Hysterese der Brennspannung erklärt, und es ist verständlich, daß bei der Elektrolytkathode, also Sauerstoffentwicklung an der Grenzfläche, wegen des geringeren Einflusses einer Sauerstoffbeimischung nur eine geringe Hysterese auftritt, bei der Platinkathode aber eine beträchtliche, weil hier an der Grenzfläche der viel wirksamere Wasserstoff entsteht. Mit dieser Deutung stimmt auch völlig überein, daß bei der Elektrolytkathode die Brennspannung nach einer stärkeren Entladung *höher* lag als zu Anfang, bei der Platinkathode aber *niedriger*, daß die Hysterese in den beiden Fällen also umgekehrtes Vorzeichen hatte.

Die hier angestellten Überlegungen zeigen, daß es prinzipiell unmöglich ist, einen sauberen Vergleich einer Metallkathode mit einer Elektrolytkathode durch einfaches Umpolen durchzuführen, daß vielmehr an eine vollkommene Versuchsanordnung folgende Anforderungen gestellt werden müssen:

1. Es sind *zwei getrennte* Entladungsstrecken zu benutzen, von denen die eine eine Platinkathode und eine Metallanode, die andere eine Elektrolytkathode und eine Metallanode besitzt. Die minimalen Brennspannungen dieser beiden Entladungsstrecken sind zu vergleichen.

2. Beide Entladungsstrecken müssen geometrisch möglichst kongruent sein.

3. Beide Anoden müssen aus demselben Metall bestehen, um auch eventuelle kleine Einflüsse des Anodenmaterials für den Vergleich auszuschalten.

4. Das Gas in beiden Entladungsstrecken muß gleichen Druck und gleiche chemische Zusammensetzung haben.

5. Die Erwärmungsverhältnisse müssen in beiden Entladungsstrecken möglichst gleich sein.

III. Die endgültige Versuchsanordnung und die Meßmethode. Beim Aufbau zweier getrennter Entladungsstrecken sind die Forderungen 2. und 3. leicht zu erfüllen. Bei Forderung 4. läßt sich gleicher Druck auch noch leicht erzielen, indem man die beiden Entladungsgefäße miteinander kommunizieren läßt. Dagegen ist es sehr schwierig, die Forderung auf gleiche chemische Zusammensetzung des Gases exakt zu erfüllen. Es ist dabei zu unterscheiden zwischen der Anfangszusammensetzung und den durch die Entladung bedingten Veränderungen. Bei der Anfangszusammensetzung ist nur darauf zu achten, daß in beiden Entladungsräumen derselbe Wasserdampfpartialdruck herrscht. Um hierfür nicht nur auf die vielleicht zu langsame Diffusion durch das Verbindungsrohr angewiesen zu sein, stellt man zweckmäßig auch in das Entladungsgefäß mit Platinkathode eine Schale mit dem Elektrolyten, der im anderen Entladungsraum die Kathode bildet.

Von den durch die Entladung selbst bedingten Veränderungen der Gaszusammensetzung ist die wichtigste die, die durch die elektrolytisch entwickelten Gase entsteht. An der Elektrolytkathodenoberfläche bildet sich in erster Linie Sauerstoff. Um dessen Einwirkung unschädlich zu machen, bleibt nichts übrig, als von *vornherein* reinen Sauerstoff als Füllgas zu wählen. Der Wasserstoff, der sich an der Zuführungselektrode zum Elektrolyten entwickelt, muß dann selbstverständlich in einem besonderen

getrennten Raum aufgefangen werden, der mit dem Entladungsraum durch ein U-Rohr in Verbindung steht.

Da jetzt eine Verbrennung des Wasserstoffs in der Entladung nicht mehr stattfindet, ist ein Druckanstieg im Entladungsraum unvermeidlich. Er kann aber klein gehalten werden, einmal durch Verwendung eines genügend großen Volumens, und dann dadurch, daß die Entladung mit niederer Stromstärke und nur so kurzzeitig eingeschaltet wird, als es die Ablesung der Instrumente erlaubt. Trotzdem auf die geschilderte Weise die Hauptursachen einer Änderung der Gaszusammensetzung beseitigt werden können, ist die Möglichkeit einer solchen Änderung keineswegs *ganz* ausgeschaltet. Es bleiben immer noch folgende Änderungsmöglichkeiten übrig:

1. Bei manchen Elektrolyten können bei der Elektrolyse außer O_2 auch noch andere Gase entstehen, so z. B. bei H_2SO_4 auch O_3.

2. Bei der Elektrolyse der verwendeten Elektrolyten ändert sich die anodische H_2O-Konzentration, und zwar *entsteht* bei der Entladung der OH^--Ionen Wasser, während bei der Entladung der SO_4^{--}-Ionen Wasser *verbraucht* wird. Durch diesen Vorgang wird das Wasserdampfgleichgewicht in der einen oder anderen Richtung gestört. Außerdem wird durch die lokalen Konzentrationsänderungen des Elektrolyten sein H_2O-Dampfdruck etwas abgeändert.

3. Der im Gasraum stets vorhandene H_2O-Dampf dissoziiert unter der Einwirkung der Entladung zum Teil in H_2 und O_2. Das hier sich einstellende Gleichgewicht wird in unmittelbare Nähe der Elektrolytoberfläche etwas anders ausfallen als in der anderen Entladungsstrecke zwischen den Metallelektroden.

4. Der H_2O-Dampfdruck kann in beiden Entladungen verschiedenen Temperatureinflüssen unterliegen, wobei auch an der Elektrolytkathode eine Art Kathodenzerstäubung eine Rolle spielen kann.

Damit sind wir schon bei der letzten Forderung, der der Temperaturgleichheit, angelangt. Sie läßt sich am besten annähern, indem durch Verwendung ganz kurzer (einige Sekunden!) und nicht zu stromstarker Entladungen die Temperaturerhöhung *überhaupt* möglichst klein gehalten wird. Diese Maßnahme bietet auch die einzige Möglichkeit, sämtliche unter 1. bis 4. genannten Gasänderungen vernachläßigbar klein zu halten. Eine Kontrolle ihrer Wirksamkeit liegt darin, daß bei mehreren aufeinanderfolgenden solchen Kurzentladungen dieselben Brennspannungen erhalten werden.

Die endgültige Versuchsapparatur, die unter Berücksichtigung aller Störungsmöglichkeiten entworfen wurde, ist in Fig. 1 schematisch[1]) dargestellt. Sie besteht aus den Entladungsgefäßen *A* und *B*, dem Stromzuführungsgefäß *C*, dem Zusatzvolumen *D*, dem Vorratsgefäß *E* und dem Manometer *M*. Die zylinderischen Gefäße *A*, *B* und *C* haben 75 mm Durchmesser. In *A* befindet sich die plattenförmige Kathode *a* von 65 mm Durchmesser. Sie besteht aus Messing, das galvanisch mit einer 15 μ starken Schicht von chemisch reinem Platin überzogen ist. Ihr gegenüber steht die Anode *b*

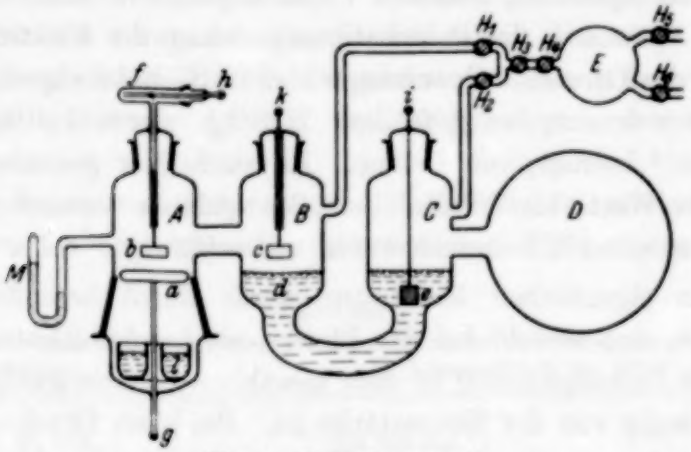


Fig. 1. Versuchsapparat.

mit 28 mm Durchmseser, ebenfalls aus Messing, aber mit einem galvanischen Rhodiumüberzug[2]). Im Gefäß *B* steht die Anode *c*, die völlig gleichartig mit *b* ist, dem Flüssigkeitsspiegel des Elektrolyten *d* gegenüber, dem der Strom im Gefäß *C* durch das eingetauchte Platinblech *e* zugeführt wird. Derselbe Elektrolyt wie bei *d* ist zur raschen Angleichung des Waserdampfdrucks noch einmal in dem Gefäß *l* vorhanden. Die Hähne H_1 und H_2 gestatten die Räume *B* und *C* einzeln oder zusammen mit dem Vorratsgefäß *E* zu verbinden. Der Doppelhahn H_3H_4 dient zum Einlassen kleiner Gasmengen. H_5 führt zur Vakuumpumpe, H_6 zur O_2-Bombe.

Der Elektrodenabstand kann im Gefäß *A* verändert werden durch Heben und Senken der Anode, die an einem 0,1 mm Platindraht an der mittelst Schliff drehbaren Achse *f* hängt. In *B* wird der Elektrodenabstand verändert, indem mittelst kleiner Druckänderungen in *C* der Flüssigkeitsspiegel in *B* gehoben oder gesenkt wird.

---

[1]) Die räumliche Anordnung der einzelnen Teile war etwas anders als hier der Übersichtlichkeit halber gezeichnet. — [2]) Ein galvanischer Rhodiumüberzug ist einfacher und billiger herzustellen als ein galvanischer Platinüberzug.

Die Spannung wird entweder zwischen die Klemmen g und h (Platinkathode) oder zwischen i und k (Elektrolytkathode) geschaltet. Als Stromquelle dient eine kleine 2000 Volt-Gleichstrommaschine mit regelbarem drahtgewickeltem Vorschaltwiderstand. Die Stromstärke (3 bis 30 mA, meist jedoch zwischen 5 und 8 mA) wird mit einem Milliamperemeter gemessen (sie ist übrigens praktisch nicht von Einfluß auf die minimale Brennspannung), die Spannung an der Entladung mit einem Präzisionsvoltmeter mit 1 Volt Ablesegenauigkeit. Da bei Verwendung der Elektrolytkathode die Spannung zwischen i und k gemessen wird, muß von der gemessenen Spannung die Polarisationsspannung des Elektrolyten (etwa 2 Volt) und der Ohmsche Spannungsabfall im U-Rohr abgezogen werden. Der letztere war nur bei 100%iger H_2SO_4, deren Leitfähigkeit bloß $0{,}016\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ beträgt, von Belang. Er wurde hier gesondert bestimmt und erreichte Werte bis 7 Volt. Bei allen anderen verwendeten Elektrolyten blieb er unter 1 Volt und wurde vernachlässigt.

Vor den eigentlichen Messungen wurde durch besondere Versuche nachgewiesen, daß sowohl bei der Platin-, als bei der Elektrolytkathode, die *minimale* Brennspannung in dem gewählten Stromstärkebereich praktisch unabhängig von der Stromstärke ist. Bei allen Drucken, bei denen gemessen wurde, war ja auch die Kathodenfläche nur zu einem (meist kleinen) Bruchteil mit negativem Glimmlicht bedeckt, so daß sicher immer ein *normaler* Kathodenfall herrschte. Bei größerem als dem zur minimalen Brennspannung gehörigen Elektrodenabstand war die Stromspannungscharakteristik fallend, und zwar um so stärker, je größer der Elektrodenabstand gewählt wurde.

Wurde bei konstanter Stromstärke die Brennspannung in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand gemessen, so ergaben sich sowohl bei Platin-, als bei Elektrolytkathode Kurven, die in ihrer Art völlig den von Güntherschulze[1]) und Jung[2]) veröffentlichten glichen. Die minimale Brennspannung konnte nun *entweder* aus einer solchen, punktweise erhaltenen, Kurve entnommen werden. *Oder* aber konnte sie auch *direkt* gemessen werden, indem unter ständiger Beobachtung des Voltmeters der Elektrodenabstand *kontinuierlich* verändert wurde. Nachdem durch einige Versuche festgestellt war, daß beide Methoden dasselbe Ergebnis liefern, wurde die Mehrzahl der Ergebnisse nach der (einfacheren) zweiten Methode gewonnen.

Die kontinuierliche Änderung des Elektrodenabstandes wurde bei der Entladungsstrecke mit Platinkathode einfach durch langsames Durch-

[1]) A. Güntherschulze, l. c. — [2]) C. Jung, l. c.

drehen der Achse f erzielt. Bei der Elektrolytentladungsstrecke wurde es so gemacht, daß durch Öffnen eines kleinen Spaltes des Hahns H_2 bei geschlossenem H_1 und geöffneten H_3 und H_4 aus dem Vorratsgefäß langsam Gas nach C hereingelassen wurde, was eine langsame Hebung des Flüssigkeitsspiegels in B bewirkte. Der zunächst fallende Voltmeterzeiger wurde so lange beobachtet, bis er gerade wieder zu steigen anfing. Bei einiger Übung konnte dann der Hahn H_2 meist noch genügend rasch geschlossen werden, um ein Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels bis zur Berührung der Anode zu vermeiden. Nur bei den kleinsten Elektrodenabständen (höchste verwendete Gasdrucke) gelang dies nicht. In diesem Fall mußte dann die Anode vor der nächsten Messung herausgenommen und gereinigt, sowie der Apparat neu ausgepumpt und mit Sauerstoff gefüllt werden.

IV. Ergebnisse und Folgerungen. Messungen der minimalen Brennspannung wurden mit folgenden verschiedenen Elektrolyten ausgeführt.

Tabelle 1.

Elektrolyt	H_2O-Dampfdruck bei 20° C
44%ige H_2SO_4	8,5 mm Hg [1])
70%ige H_2SO_4	1,3 mm Hg [1])
100%ige H_2SO_4 [2])	0 mm Hg; merklicher SO_3-Dampfdruck
31%ige NaOH	8,4 mm Hg [3])
31%ige KOH	etwa 8,9 mm Hg [4])
47%ige KOH	etwa 2,5 mm Hg [4])

Bei allen Messungen lag die Temperatur zwischen 19 und 21° C, so daß die 20°-Dampfdruckwerte weitgehend die wirklich vorhandenen Wasserdampfdrucke angeben.

Das Aussehen der Entladung war in allen Fällen merklich dasselbe, ob diese mit Platinkathode oder mit Elektrolytkathode brannte. Ein kleiner Unterschied zeigte sich höchstens darin, daß die Form der mit negativem Glimmlicht bedeckten Kathodenfläche auf der Platinkathode

[1]) G. Sorel, ZS. f. angew. Chem. 1889, S. 272. — [2]) Hier wurde chemisch reines Schwefelsäure-Monohydrat von Kahlbaum verwendet. Da die Schwefelsäure mit konstantem Siedepunkt bekanntlich nicht die 100%ige, sondern die 98,5%ige ist, gibt 100%ige Säure SO_3 ab. Der Dampfdruck ist nicht gemessen, dürfte aber bei 20° C zwischen $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ mm Hg liegen. — [3]) A. Stock u. P. Seelig, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 678, 1919. — [4]) Für KOH-Lösungen liegen keine Dampfdruckmessungen bei 20° C vor. Die angegebenen Werte sind die niedrigsten Drucke, die sich bei langem Pumpen erreichen ließen, und dürften ziemlich genau die Dampfdrucke darstellen.

infolge unvollkommener Isotropie der Oberfläche meist oval oder sonst unregelmäßig war, auf der Elektrolytkathode aber stets streng kreisrund.

Unter den Entladungen mit *verschiedenen* Elektrolyten trat nur die mit 100%iger H_2SO_4 gegenüber den anderen hervor. Bei ihr war das negative Glimmlicht blau und neigte zum Flackern, während es bei allen übrigen Elektrolyten eine rosaviolette Färbung hatte und völlig ruhig brannte. Der Unterschied rührt zweifellos von der Anwesenheit von SO_3-Dampf im Fall der 100%igen H_2SO_4 her. Der SO_3 Dampf tat sich auch dadurch kund, daß bei Füllung des Apparates mit 100%iger H_2SO_4 nach wenigen Stunden freiliegende Fettreste an den Hähnen verkohlt, die blanken Messing- und Kupferteile der Elektrodenzuführungen schwarzbraun angelaufen waren und die dem Gasraum zugekehrte Hg-Oberfläche des Manometers sich mit einem grauen Häutchen bedeckte. Eine weitere Besonderheit der 100%igen H_2SO_4 war, daß sich bei ihr an dem eingetauchten Platinblech auch bei Strömen bis 30 mA kein Wasserstoff entwickelte. Dieser wurde offenbar im Entstehen von dem leicht abspaltbaren SO_3-Anteil der Säure gebunden.

In Tabelle 2 sind nun die Ergebnisse der Messung der minimalen Brennspannung zusammengestellt, und zwar in der zeitlichen Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden. Die vierte Spalte enthält die im Gasraum vorhandenen Bestandteile, wobei der jeweils überwiegende fett gedruckt ist. In der letzten Spalte ist der Unterschied der minimalen Brennspannungen mit Platinkathode und mit Elektrolytkathode eingetragen.

Aus der Tabelle läßt sich zunächst über die Reproduzierbarkeit der Messungen folgendes ersehen: Wird innerhalb kürzerer Zeiten bei derselben Elektrolytfüllung eine Messung mit nahezu demselben Druck wiederholt, nachdem zwischendurch Messungen mit anderen Drucken gemacht wurden, so ist die Reproduzierbarkeit der Brennspannungen recht gut. Z. B. geben die Messungen 8 und 11 die Spannungen 401 und 399 am Platin, 371 und 373 am Elektrolyten, die Messungen 12 und 16 370 und 370 am Platin, 381 und 382 am Elektrolyten.

Werden dagegen Messungen mit demselben Druck nach längerer Zeit wiederholt, nachdem dazwischen ganze Meßreihen mit anderen Elektrolyten durchgeführt wurden, so ist die Reproduzierbarkeit der Brennspannungen mit Platinkathode zum Teil weniger gut, während sie bei der Elektrolytkathode immer noch recht befriedigend ist. Die beiden Meßgruppen 8 bis 11 und 17, 18 mit 47%iger KOH-Lösung geben sowohl am Platin wie am Elektrolyt gut reproduzierte Werte, z. B. 9 und 18 die Spannungen 356 und 354 am Platin, 328 und 328 am Elektrolyt. Die drei Meßgruppen 5, 6,

Tabelle 2.

Nr.	Elektrolyt	Gesamtdruck mm Hg	Gaszusammensetzung	Minimale Brennspannung Platinkathode Volt	Minimale Brennspannung Elektrolytkathode Volt	Unterschied Δ
1	100%ige H_2SO_4	1,8	O_2, SO_3	395	373	— 22
2		4,2	O_2, SO_3	379	367	— 12
3		6,2	O_2, SO_3	—	366	—
4		9,1	O_2, SO_3	386	364	— 22
5	70%ige H_2SO_4	2,4	O_2, H_2O	(383)	378	(— 5)
6		9,3	O_2, H_2O	360	373	+ 13
7	31%ige NaOH	8,4	H_2O	400	399	— 1
8	47%ige KOH	2,5	H_2O	401	371	— 30
9		8,2	O_2, H_2O	356	328	— 28
10		4,0	O_2, H_2O	363	349	— 14
11		2,6	H_2O	399	373	— 26
12	70%ige H_2SO_4	2,4	O_2, H_2O	370	381	+ 11
13		3,7	O_2, H_2O	368	—	—
14		5,3	O_2, H_2O	368	382	+ 14
15		8,5	O_2, H_2O	364	376	+ 12
16		2,3	O_2, H_2O	370	382	+ 12
17	47%ige KOH	2,8	H_2O, O_2	393	368	— 25
18		8,5	O_2, H_2O	354	328	— 26
19	31%ige KOH	8,9	H_2O	393	398	+ 5
20	43%ige H_2SO_4	8,6	H_2O	398	426	+ 28
21	70%ige H_2SO_4	1,7	O_2, H_2O	360	383	+ 23
22		3,1	O_2, H_2O	362	379	+ 17
23		6,5	O_2, H_2O	362	378	+ 16

12 bis 16 und 21 bis 23 mit 70%iger H_2SO_4 geben am Elektrolyt noch brauchbar übereinstimmende Werte, z. B. die Messungen 5, 12 und Mittel aus 21 und 22 die Spannungen 378, 381 und 381. Am Platin jedoch geben sie bei *niederem* Gesamtdruck beträchtliche Unterschiede, die drei genannten Messungen z. B. 383, 370 und 361, während bei höheren Drucken die Streuung geringer ist, bei den Messungen 6, 15 und 23 z. B. die zu einigermaßen vergleichbaren Drucken gehören, 360, 364 und 362.

Die stärkere Streuung der mit Platinkathode erhaltenen Brennspannungen ist verständlich, wenn man die außerordentliche Empfindlichkeit von Metallkathoden gegen Gasbeladungen usw. bedenkt, die in den verschiedenen Fällen verschieden gewesen sein können, während die Elektrolytkathoden wegen ihrer dauernden Selbsterneuerung durch Verdampfen und Konvektion viel eher die Gewähr für eine wohldefinierte Oberflächen-

beschaffenheit bieten. Der besonders hohe Wert der Messung 5 an Platin ist sicher so zu erklären, daß bei dieser *ersten* Messung nach der Meßreihe mit 100%iger H_2SO_4 an den Gefäßwänden und wahrscheinlich auch auf der Platinkathode selbst noch Spuren von adsorbiertem SO_3 vorhanden waren.

Die Abhängigkeit der minimalen Brennspannung vom Druck, und damit von der Gaszusammensetzung, die sich ja mit dem Druck ändert, ist bei den verschiedenen Elektrolyten verschieden, und zwar nicht nur bei der Elektrolytkathode, sondern merkwürdigerweise auch an der Platinkathode. Erst bei den höheren Drucken (Überwiegen von O_2 im Gas) konvergieren die Messungen am Platin gegen einen gemeinsamen Wert.

Da aber speziell zwischen 70%iger H_2SO_4 und 47%iger KOH ein paarmal abgewechselt wurde, und, wie oben gezeigt, die Meßwerte dabei im wesentlichen reproduziert werden konnten, ist an dem verschiedenen Verlauf der Brennspannung bei diesen beiden Elektrolyten nicht zu zweifeln.

Im einzelnen liegen die Verhältnisse so:

Am *Platin* geht die minimale Brennspannung bei Füllung mit 100%iger H_2SO_4 mit steigendem Druck von 395 zuerst fallend über 379 wieder auf 386 herauf. Bei 70%iger H_2SO_4 variiert die Brennspannung nur wenig, bei Meßreihe 12 bis 16 zwischen 364 und 370, bei Meßreihe 21 bis 23 zwischen 360 und 362, dem sich auch die Messung 6 mit 360 anschließt. Bei 47%iger KOH endlich ist ein starker Abfall mit steigendem Druck vorhanden, von 401 bei 2,5 mm bis auf 354 bei 8,5 mm.

An der *Elektrolytkathode* ist der Verlauf ähnlich. Bei 100%iger H_2SO_4 ein Abfall von 373 auf 364, bei 70%iger H_2SO_4 nur ein sehr geringer Abfall von 378 bis 383 bei den niedersten Drucken bis auf 373 bis 376 bei den höchsten. Bei 47%iger KOH wieder ein starker Abfall von 371 bei 2,5 mm bis auf 328 bei 8,2 und 8,5 mm.

Sämtliche Messungen in mehr oder weniger reinem Wasserdampf (Messungen 7, 8, 11, 19 und 20) liefern unabhängig vom Elektrolyten mit Platinkathode nahezu dieselbe minimale Brennspannung von etwa 400 Volt[1]). Ebenso liefern die Messungen mit Platinkathode in einem Gasgemisch, das überwiegend aus Sauerstoff besteht, aber kein SO_3 enthält (Messungen 6, 9, 14, 15, 18 und 23) Werte für die minimale Brennspannung, die zwischen 354 und 368 Volt streuen[2]).

---

[1]) A. Güntherschulze, (l. c.) gibt demgegenüber für den normalen Kathodenfall von Pt in Wasserdampf den höheren Wert von 430 Volt an. — [2]) Bisher haben in reinem (trockenem!) O_2 an Pt erhalten: J. W. Capstick [Proc. Roy. Soc. London (A) **63**, 356, 1898] 369 Volt, G. Bode (Phys. ZS. **6**, 618, 1905) 370 Volt, L. Vegard (Phil. Mag. **18**, 465, 1909) 364 Volt.

Das wichtigste Ergebnis ist die Größe und der Verlauf des Unterschiedes Δ zwischen der minimalen Brennspannung an der Elektrolytkathode und der unter gleichen Umständen an der Platinkathode gemessenen. Dieser Unterschied ist durchweg ziemlich klein, teils positiv, teils negativ, in keinem Fall absolut genommen größer als 30 Volt.

Tabelle 3.

Elektrolyt	$\bar{\Delta}$ (Volt)
43%ige H_2SO_4	+ 28
70%ige H_2SO_4	+ 15
100%ige H_2SO_4	— 19
31%ige KOH	+ 5
47%ige KOH	— 25
31%ige NaOH	— 1

Wie das Δ vom Elektrolyten abhängt, ist in Tabelle 3 noch einmal besonders zusammengestellt, wo unter $\bar{\Delta}$ immer der Mittelwert der bei verschiedenen Drucken gemessenen Δ-Werte eingesetzt ist.

Aus Tabelle 3 sind folgende Regelmäßigkeiten ersichtlich:

1. In beiden Fällen, in denen bei mehreren Konzentrationen gemessen wurde, sinkt $\bar{\Delta}$ mit steigender Konzentration. Die konzentrierteren Elektrolyten haben also einen niedrigeren Kathodenfall als die weniger konzentrierten.

2. KOH und NaOH verhalten sich bei gleicher Konzentration merklich gleich[1]). H_2SO_4 dagegen hat bei gleicher Konzentration ein wesentlich höheres $\bar{\Delta}$, also höheren Kathodenfall.

Für die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse ist es zweckmäßig, sich zunächst der bekannten Gesetzmäßigkeiten des normalen Kathodenfalls an *Metall*kathoden zu erinnern, soweit sie den Zusammenhang mit dem Kathodenmaterial betreffen. Unter verschiedenen Versuchen, einen solchen Zusammenhang zu finden, war der von Güntherschulze[2]) der erfolgreichste, der die *Elektronenaustrittsarbeit* des Kathodenmaterials als wesentliche Größe herausstellte, und mit der Höhe des normalen Kathodenfalls in Zusammenhang brachte. Er fand zwischen beiden Größen näherungsweise Proportionalität, solange die Entladung jeweils im selben Gas stattfindet. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß die Elektronen aus der Kathode durch den Aufprall positiver Gasionen ausgelöst werden, ist es ja auch plausibel, daß deren Beschleunigungsspannung, eben der Kathodenfall, mit steigender Austrittsarbeit wachsen muß.

---

[1]) Der Wert + 5 Volt für $\bar{\Delta}$ bei 31%iger KOH dürfte etwas zu hoch sein, da der Wert 393 Volt an Platin bei Messung 19 gegenüber allen anderen Werten an Pt in H_2O-Dampf nach unten herausfällt, daher wahrscheinlich zu niedrig ist. — [2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **24**, 52, 1924.

Wendet man diese Überlegung auf eine Elektrolytkathode an, so wird man gefühlsmäßig zunächst unbedingt einen viel höheren Kathodenfall erwarten als selbst bei Platin, das mit 4 bis 6,5 Volt[1]) eine der höchsten Austrittsarbeiten aller Metalle aufweist. Denn der Elektrolyt enthält ja im Gegensatz zu den Metallen keine freien Elektronen, und die Ablösearbeit eines Elektrons aus einem nichtmetallischen Atom oder Molekül ist, wie man weiß, wesentlich höher als 6,5 Volt. So beträgt z. B. die Ionisierungsspannung des freien H_2O-Moleküls 13,2 Volt, und selbst wenn bei der Abtrennung eines Elektrons aus flüssigem Wasser durch Einwirkung der Nachbarmoleküle dieser Wert ein wenig herabgesetzt sein sollte, würde man doch nach der Regel von Güntherschulze den normalen Kathodenfall des reinen Wassers auf fast das Doppelte von dem des Platin, d. h. in O_2 auf 600 bis 700 Volt schätzen.

Die experimentell sicher erwiesene Tatsache, daß bei den untersuchten Elektrolyten ein Kathodenfall auftritt, der sich von dem des Platins nicht sehr unterscheidet, läßt daher nur die beiden Möglichkeiten offen, daß entweder die Regel von Güntherschulze bei Elektrolytkathoden nicht im entferntesten mehr stimmt, oder aber daß in den untersuchten Elektrolyten Bestandteile vorhanden sind, die eine genügend niedere Elektronenabtrennungsarbeit haben.

Ein Grund für die erste Möglichkeit wäre schwer einzusehen, wenn man überhaupt an der Annahme festhält, daß der Stoß positiver Gasionen auf die Kathode die wesentliche Quelle neuer Elektronen ist, und nicht die Stoßionisierung der positiven Gasionen im Gas.

Die zweite Möglichkeit dagegen scheint mir tatsächlich die Lösung der Frage darzustellen. Die Elektrolyten, die die Kathode bilden, bestehen aus:

1. H_2O-Molekülen,
2. undissoziierten anderen Molekülen,
3. Kationen,
4. Anionen,

wobei in manchen Fällen die Bestandteile 1. (z. B. bei 100%iger H_2SO_4) oder 2. (bei vollständiger Dissoziation) auch fehlen können. Die Bestandteile 1. bis 3. haben zweifellos für die gesuchte Erklärung viel zu hohe Ablösungsarbeiten. Die Anionen dagegen sollten ganz allgemein — als *negativ* geladene Gebilde — *niedrigere* Elektronenablösearbeiten haben als neutrale oder gar positive Teilchen. Sie müßten also für die Möglichkeit verantwortlich sein,

[1]) Die Angaben schwanken zwischen 4 und 6,5 Volt. Die niedrigeren Werte sind photoelektrisch, die höheren glühelektrisch erhalten.

daß ein Elektrolyt überhaupt die Kathode einer Glimmentladung mit verhältnismäßig niederem Kathodenfall bilden kann.

Betrachten wir speziell das Anion der KOH- und NaOH-Lösungen, das OH^--Ion, so ist von diesem Teilchen bekannt, daß es eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem F^--Ion besitzt, indem das tief eingelagerte Proton mit dem O-Kern zusammen nahezu dasselbe Coulombfeld ergibt wie beim F-Kern, in welchem in beiden Fällen 2 *K*- und 7 *L*-Elektronen kreisen. Die Elektronenablösearbeit[1]) des OH^--Ions dürfte also wohl nicht sehr verschieden sein von der des F^--Ions, der Elektronenaffinität des Fluor, welche rund 4 Volt beträgt. Dies gilt allerdings für das freie OH^--Ion. In Lösung wird durch den Einfluß der Nachbarn die Ablösearbeit etwas verändert sein, aber man sieht schon, daß — im Sinne der Regel von Güntherschulze — genügend niedere Elektronenablösearbeiten der Anionen eines Elektrolyten durchaus möglich, ja sogar recht wahrscheinlich sind.

Quantitativ liegen die Verhältnisse an einer Elektrolytkathode nun natürlich recht kompliziert, indem nur ein *Teil* der Atomgebilde — nämlich gerade die Anionen — die niedere Ablösearbeit haben. Der normale Kathodenfall eines Elektrolyten wird deswegen höher liegen, als es der Elektronenablösearbeit der Anionen *allein* entspräche. Es ist dann eine Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten im Sinne fallenden Kathodenfalls mit zunehmender Anionenkonzentration, d. h. bei den sehr weitgehend dissoziierten starken Elektrolyten zunehmender Gesamtkonzentration, also gerade in dem Sinne, wie sie experimentell beobachtet wird.

Auch das gleiche Verhalten gleich konzentrierter KOH- und NaOH-Lösungen ist verständlich, da das Anion OH^- beiden gemeinsam ist.

V. Zusammenfassung.

1. Glimmentladungen mit einem Elektrolyten als Kathode (H_2SO_4, KOH- und NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration) werden in Sauerstoff mit dem entsprechenden Wasserdampfgehalt (2 bis 9 mg Hg Gesamtdruck) untersucht.

2. Der normale Kathodenfall wird in der Form der minimalen Brennspannung der Entladungen gemessen, und sein Wert an Elektrolytkathoden mit dem an einer Platinkathode verglichen.

---

[1]) „Ionisierungsspannung" kann man hier nicht gut sagen, da die Wirkung einer solchen „Ionisierung" die Verwandlung eines OH^--Ions in eine neutrale OH-Gruppe ist.

3. Es wird gezeigt, daß sich dieser Vergleich nicht durch einfaches Umpolen durchführen läßt, da dann wegen der elektrolytischen Gasentwicklung die beiden Entladungen in verschiedenen Gasatmosphären brennen würden.

4. Ein Apparat wird entworfen, der den Vergleich beider Kathoden unter möglichst gleichen Bedingungen gestattet.

5. Die mit diesem Apparat erzielten Ergebnisse zeigen, daß der normale Kathodenfall an den verwendeten Elektrolyten von dem an Platin nur wenig, maximal um 30 Volt, abweicht, und zwar teils nach oben, teils nach unten.

6. An KOH- und NaOH-Lösungen gleicher Konzentration ist der normale Kathodenfall merklich gleich, an H_2SO_4 etwas höher.

7. Der normale Kathodenfall an den untersuchten Elektrolyten sinkt mit steigender Konzentration.

8. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß es die Anionen im Elektrolyten sind, die durch ihre niedere Elektronenablösearbeit eine Glimmentladung mit Elektrolytkathode mit so niederem Kathodenfall ermöglichen.

9. Die Elektronenaustrittsarbeit dieser Anionen wird diskutiert, und es wird am Fall des OH^- plausibel gemacht, daß sie tatsächlich von der Größe der Austrittsarbeit von freien Elektronen aus Metallen sein kann.

Der William G. Kerckhoff-Stiftung, die Mittel für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung stellte, sei hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Nachtrag bei der Korrektur. Durch Zufall bin ich inzwischen noch auf einige weitere Arbeiten aufmerksam geworden, die sich mit Gasentladungen mit Elektrolyt-Elektroden befassen. Dies ist einerseits eine Gruppe von Arbeiten von Haber, Klemenc und Hohn[1]), die sich ausschließlich mit der chemischen Seite des Problems beschäftigten und nur der Vollständigkeit halber hier erwähnt sein mögen. Andererseits aber eine Arbeit von Güntherschulze[2]), welche, wie die vorliegende Arbeit, die Messung des normalen Kathodenfalls an Elektrolytkathoden zum Ziel hatte.

Die Ergebnisse von Güntherschulze, die sich allerdings auf Wasserdampf bei 0° C beziehen, stimmen mit meinen Ergebnissen nur zum Teil überein, so z. B. für 43%ige H_2SO_4. Der Verlauf mit der Konzentration

---

[1]) F. Haber u. A. Klemenc, ZS. f. Elektrochem. **20**, 485, 1914; A. Klemenc, ZS. f. phys. Chem. **130**, 378, 1927; A. Klemenc u. H. Hohn, ebenda (A) **154**, 385, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 742, 1931; ZS. f. phys. Chem. (A) **166**, 343, 1933. — [2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **30**, 289, 1924.

bei konzentrierter H_2SO_4 ist bei Güntherschulze wesentlich anders als bei mir. Dazu ist zu bemerken, daß Güntherschulze bei seinen Messungen im Entladungsraum nebeneinander eine H_2SO_4-Oberfläche und eine H_2O-Oberfläche hatte, daß also die H_2SO_4 mit dem Dampfraum ganz und gar nicht im Gleichgewicht war, und daß die starke Wasserdampfströmung vom H_2O zur H_2SO_4 und die damit notwendig verknüpfte fortlaufende Verdünnung der obersten H_2SO_4-Schichten ziemlich unübersichtliche Verhältnisse schafft.

Das von Güntherschulze erhaltene Ergebnis, daß einige ganz verschiedene Elektrolyte merklich *denselben* Kathodenfall von etwa 423 Volt haben, ist zunächst auffallend. Es deckt sich jedoch nicht mit meinen Ergebnissen an NaOH- und KOH-Lösungen.

Abgesehen davon kann ich der von Güntherschulze daraus gezogenen Folgerung, daß es sich hier um den Kathodenfall des reinen Wassers handle und daß sich daraus für das H_2O-Molekül eine Elektronenablösearbeit von rund 4 Volt ergebe, *nicht* beitreten. Denn die Elektronenablösearbeit des H_2O-Moleküls ist, wie schon früher angegeben, 13,2 Volt[1]), oder jedenfalls nicht weit davon entfernt. Es scheint auch nach allen sonstigen Erfahrungen über Ablösearbeiten ganz ausgeschlossen, daß — außer einigen Metallatomen — irgendein *neutrales* Atom oder Molekül eine so niedere Elektronenablösearbeit haben sollte.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) Siehe C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1924; ferner H. A. Barton u. J. H. Bartlett, Phys. Rev. **31**, 822, 1928.

(Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen[1]).

VIII. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der $(6s)^2$-Schale (Tl I^b).

Von **H. Beutler** und **W. Demeter** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Auf dem Kontinuum und dem nach Ultraviolett anschließenden Viellinienspektrum des H_2 werden zwischen 2210 und 1400 Å Absorptionslinien des Thalliumdampfes beobachtet, die nicht dem Tl-Bogenspektrum angehören. Sie werden gedeutet als Übergänge eines Elektrons der $(6s)^2$-Schale bei ruhendem Valenzelektron $6p$. Die Linien werden sämtlich dem Multiplett $(6s)^2\,6p\,{}^2P_{1/2}^0 \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^{4,2}P$ und ^2D zugeordnet, sie gehören dem „Tl I^b"-Spektrum an. Nach der Röntgennomenklatur liegt ein P_1-Absorptionsspektrum vor. Einige von Filippov und Prokofjew und von Kwater, Kremenewsky und Filippov aufgefundene Tl-Absorptionslinien treten auch bei uns auf, eine dort angegebene Linie wird als Übergang $(6s)^2\,6p\,{}^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^4P_{3/2}$ gedeutet, während von weiteren dort genannten Linien bei 2200 bis 2100 Å lediglich noch eine in dem theoretisch ableitbaren Termschema Platz findet. — Die Terme des Tl I^b stimmen gut mit denen des benachbarten Pb I-Spektrums überein. Der ${}^2D_{3/2}$-Term über der Tl I-Seriengrenze ist sehr diffus, die ${}^{4,2}P_{1/2,\,3/2}$-Terme sind mäßig scharf.

Im Emissionsspektrum des Thalliums sind seit langem[2]) Linien bekannt, die nicht in das Termschema Tl I einzuordnen sind. Ruark[3]) hat die Linien 2210,73 und 2671,10 Å dem neutralen Tl-Atom zugeschrieben, weil ihre Anregungsspannung unterhalb der normalen Ionisierungsspannung des Tl I liegt. Aus allgemeinen Gesichtspunkten ist zu erwarten, daß in der Gegend der Seriengrenze des Tl I schon Terme auftreten, welche aus der Anregung eines $6s$-Elektrons der Tl-Atomhülle $(5d)^{10}\,(6s)^2\,6p$ entstehen, wenn das Valenzelektron $6p$ seinen Platz beibehält. Es wurden Versuche eingeleitet, das Absorptionsspektrum aus der Anregung eines solchen $6s$-Elektrons zu erhalten, das analog zu früheren Spektren als Tl I^b zu bezeichnen wäre.

Während des Ganges dieser Untersuchungen erschienen Beobachtungen von Filippov und Prokofjew[4]) an der anomalen Dispersion des Tl-

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys. **86**, **87** und **88** (1933 und 1934). — [2]) H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893. — [3]) A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. **11**, 199, 1925. — [4]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933.

Dampfes, in denen als Ursache der starken Linie bei 2211 Å die gleichzeitige Anregung zweier Elektronen (also 6 *p und* 6 *s*) des Tl-Atoms angenommen wurde. Diese Linie[1]) deuten wir als niedrigste Anregungsstufe des 6 *p*-Elektrons allein[2]). Nach Abschluß dieser Untersuchungen erschien eine weitere Arbeit über Tl-Absorptionsspektren im Gebiet bis 2000 Å von Kwater, Kremenewsky und Filippov[3]), in der noch vier neue Absorptionslinien genannt werden, von denen wir eine bestätigen können und nur *eine* weitere theoretisch für möglich halten. Eine Zuordnung ihrer neuen Linien geben die Autoren nicht. Eine Deutung und Diskussion dieser Ergebnisse wird unten durchgeführt.

Experimentelles. Zu den Beobachtungen diente die gleiche Versuchsanordnung, die in der vorhergehenden Arbeit[4]) für die Aufnahmen der höheren Serienglieder des Tl-Bogenspektrums beschrieben wurde. Die Lichtquelle ist eine luftgekühlte Wasserstofflampe mit Flußspatlinse. Die Absorption erfolgt in Tl-Dampf bei 600 bis 900° C (0,05 bis 5 mm Druck), der sich in einem Nickelrohr (25 cm Länge) befindet, das in einem vakuumdichten Quarzrohr gut passend liegt; zur Verzögerung der Destillation sind 100 bis 160 mm reines Argon zugefügt. Der Spalt zum Vakuumspektrographen ist durch ein Flußspatfenster verschlossen. Das Metallgitter des Spektrographen liefert bei 1 m Krümmungsradius eine Dispersion von 17,7 Å/mm. Zu den Aufnahmen wurden Schumann-Platten von Hilger verwendet. Die Untersuchungen umfaßten das Gebiet 2600 bis 1200 Å in erster Ordnung.

Tabelle 1. Linien des Tl I[b]-Spektrums.

Intensitäten	λ	in cm^{-1}	Übergang:	Schärfe:
(2)	2211,42 Å	45 219,8	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2}$ $\rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{1/2})$	scharf
(4)	2007,3 Å	49 820	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2}$ $\rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^4P_{3/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2})$	viol. absch.
(1)	1610 Å	62 100	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2}$ $\rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^2D_{3/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2})$	diffus
(10)	1489,5 Å	67 137	$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2}$ $\rightarrow 6s\,(6p)^2\,{}^2P_{1/2}\,(6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2})$	scharf

[1]) Vgl. H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys. **91**, 143, 1934 — [2]) Die früher (H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933, Anmerkung S. 502) gegebene Deutung, die außerdem eine Vertauschung der Zuordnungen von 2207 und 2210 Å vorschlug, wird also nicht aufrechterhalten. — [3]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Acad. URSS. 1934, S. 111. — [4]) H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys., l. c.

Die Linien des Tl I[b] wurden schon bei etwa 570° C in Absorption beobachtet; die Belichtungszeit betrug $^1/_2$ bis 3 Stunden. In der Fig. 1 sind Reproduktionen gegeben. In Tabelle 1 sind die Linien nach Wellenlängen mit Angabe von Wellenzahl und Zuordnung aufgeführt.

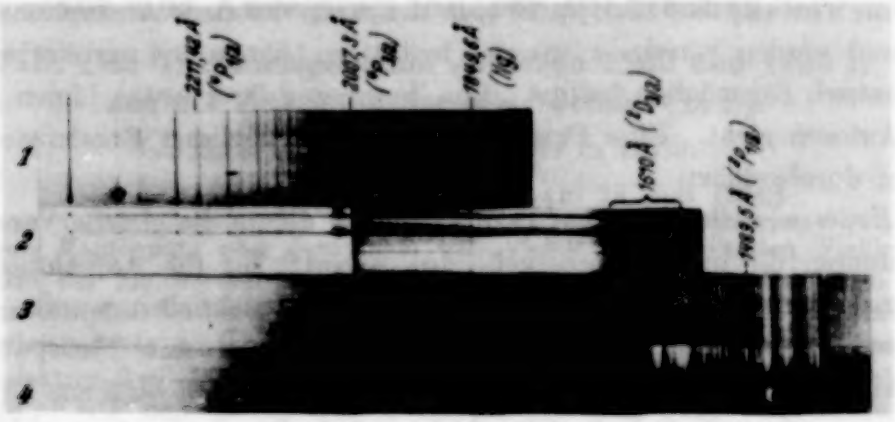


Fig. 1a. Tl-Absorption zwischen 2380 und 1350 Å; die Aufnahmen sind bei verschiedener Belichtungszeit und verschiedenen Tl-Dampfdrucken gewonnen.
4 ist eine Vergleichsaufnahme bei kaltem Tl. 3 zeigt die diffuse Absorption bei 1610 Å und die scharfe bei 1489,5 Å bei geringem Tl-Druck. 1 und 2 zeigen die Tl I-Absorption und die Linien bei 2211 und 2007 Å bei längeren Belichtungszeiten und höherem Tl-Druck.

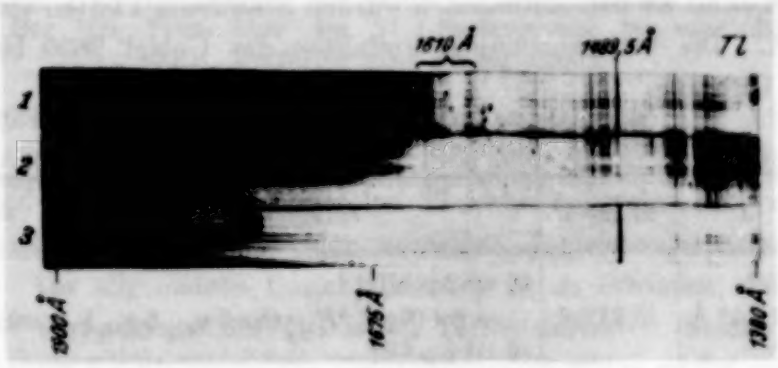


Fig. 1b. Tl-Absorption 1900 — 1380 Å (vergrößert)
1: Tl 520° Temperatur, 30 Min. Belichtung. 2: Tl „kalt", 380° Temperatur, 30 Min. Belichtung. 3: Tl 600° C Temperatur, 60 Min. Belichtung.

Deutung. Der Grundzustand des Tl-Atoms hat die Konfiguration $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ und bildet die Terme $^2P^0_{1/2}$ und (7793 cm^{-1} darüber) $^2P^0_{3/2}$. Das Bogenspektrum[1]) entsteht aus der Anregung des $6\,p$-Elektrons und findet mit dessen Abtrennung seine energetische Grenze. Terme oberhalb

[1]) Siehe z. B. Paschen-Götze, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

dieses Energiewertes sind nur aus der Anregung fester gebundener Elektronen zu deuten, wobei in erster Linie an eins der $(6\,s)^2$-Elektronen zu denken ist. Erst bei noch höherer Anregungsenergie kann die gleichzeitige Anregung eines $6\,s$-Elektrons *und* des $6\,p$-Elektrons auftreten.

Die Anregung eines $6\,s$-Elektrons führt zu dem Schema:

$$(6\,s)^2\,6\,p \rightarrow 6\,s\,6\,p\,m\,l.$$

Bei Absorptionsprozessen kann aus dem $6\,s$-Elektron wegen $\Delta l = 1$ für starke optische Übergänge nur ein $m\,p$-Elektron entstehen. Die Absorptionslinien entsprechen also den Übergängen zwischen den Konfigurationen:

$$\begin{aligned} (6\,s)^2\,6\,p &\rightarrow 6\,s\,(6\,p)^2 \\ &\quad\;\; 6\,s\,6\,p\,7\,p \\ &\quad\;\; 8\,p \\ &\quad\;\; 9\,p \\ &\quad\;\; . \\ &\quad\;\; . \\ \text{Grenze} &\quad\;\; 6\,s\,6\,p. \end{aligned}$$

Grenzen für diese Absorptionsserien bilden die Terme $6\,s\,6\,p$ aus dem Tl II-Spektrum. Für diese Terme ist demnach ein „Kreisprozeß" möglich. Auf dem Wege des Tl I- und Tl II-Spektrums können sie erreicht werden, indem man aus dem Tl I-Grundzustand das Valenzelektron $6\,p$ ablöst und dann im $(6\,s)^2$-Tl II ein $6\,s$-Elektron zu $6\,p$ anregt; dadurch ist die Lage der $6\,s\,6\,p$-Tl II-Terme über dem Grundzustand des neutralen Tl-Atoms berechenbar. Andererseits führt das Tl I^b-Spektrum in seinen Grenzen direkt zu dieser Termgruppe: ein festeres $6\,s$-Elektron wird aus $(6\,s)^2\,6\,p$ abgelöst, während das $6\,p$-Elektron liegen bleibt. Aus dem Termschema Fig. 3 ist diese Beziehung ersichtlich.

Im Tl II-Spektrum[1]) bildet die Konfiguration $6\,s\,6\,p$ die niedrigste Termgruppe $^3P_{0,1,2}$ und $^1P_1$. Ihre Lage über dem Tl II- und Tl I-Grundzustand ist:

	Über $^1S_0$ des Tl^+ cm	Über $^2P_{1/2}$ des Tl cm
$^3P_0$	49 452	98 716
$^3P_1$	52 393	101 657
$^3P_2$	61 726	110 990
$^1P_1$	75 662	124 926

(1)

[1]) I. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 570, 1929.

Termschema. Aus den Konfigurationen $6s\,6p\,mp$ ($m = 6, 7, 8 \ldots$) leiten sich für $m > 6$ zahlreiche Termserien ab, die wir erhalten können, indem wir zunächst die beiden p-Elektronen zusammenfassen: $(6p\,mp) = {}^{1,3}SPD$, und noch ein $6s$-Elektron zufügen, wodurch zwei Dublettsysteme S, P, D und ein Quartettsystem S, P, D entstehen. Nicht alle diese Terme sind in Absorption vom ${}^2P^0_{1/2}$ des Tl erreichbar. Für die Absorptionslinien gilt zunächst das Auswahlprinzip $\Delta J = 0, \pm 1$; die Regel $\Delta L = \pm 1$ ist hier ohne Bedeutung, da beim Übergang von der „ungeraden" Konfiguration $(6s)^2\,6p$ zu den „geraden" Termen aus $6s\,6p\,mp$ dem Sinn dieses Gesetzes bereits genügt wurde. Jedes Multiplett $6s\,6p\,mp$ ergibt:

$$\left.\begin{array}{l} 6 \text{ Terme mit } J = {}^1/_2, \\ 7 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad J = {}^3/_2, \\ 4 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad J = {}^5/_2, \\ 1 \text{ Term} \quad \text{„} \quad J = {}^7/_2. \end{array}\right\} \tag{2}$$

Vom Grundterm des Tl ${}^2P^0_{1/2}$ wären demnach 13 Absorptionsserien, von ${}^2P^0_{3/2}$ aus 17 Absorptionsserien zu erhalten.

Damit wird aber nur eine obere Grenze für die Anzahl der möglichen Kombinationsserien gegeben. In Wirklichkeit treten bei weitem nicht alle diese Serien auf, da sehr viele der genannten Termgruppen von der Kombination mit dem einen oder dem anderen der beiden Tl I-Terme ${}^2P^0_{1/2}$ oder ${}^2P^0_{3/2}$ ausscheiden. Die Ursache für diese Begrenzung liegt darin, daß die Terme aus $6s\,6p\,mp$ nicht mehr reine (LS)-Kopplung aufweisen, sondern — besonders bei großen Werten von m — nach (jj)-Kopplung zu behandeln sind, da ja eine Konvergenz zu verschiedenen Seriengrenzen vorliegt.

Von besonderer Bedeutung ist die Bezeichnung als $p_{1/2}$- oder $p_{3/2}$-Elektron für das beim Absorptionsakt unversehrt gebliebene $6p$-Elektron: Die 18 Terme aus $6s\,6p\,mp$ können so in zwei Klassen geteilt werden, in solche aus $6s\,6p_{1/2}\,mp$ und aus $6s\,6p_{3/2}\,mp$. Für die Absorptionen vom Tl I-Grunddublett ergeben sich dann die Möglichkeiten (3a bis d)

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) } (6s)^2\,6p_{1/2}\,{}^2P^0_{1/2} \to 6s\,6p_{1/2}\,mp, \quad \text{c) } (6s)^2\,6p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2} \to 6s\,6p_{1/2}\,mp, \\ \text{b) } (6s)^2\,6p_{1/2}\,{}^2P^0_{1/2} \to 6s\,6p_{3/2}\,mp, \quad \text{d) } (6s)^2\,6p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2} \to 6s\,6p_{3/2}\,mp, \end{array}\right\} \tag{3}$$

In den Fällen a) und d) findet lediglich an *einem* Elektron eine Veränderung statt, $6s \to mp$; dagegen muß bei den Prozessen b) und c) außer dieser Bewegung des $6s$-Elektrons noch zusätzlich am „ruhenden" $6p$-Elektron die Spinumklappung $6p_{1/2} \to 6p_{3/2}$ (oder umgekehrt) erfolgen. Ein solcher Simultanprozeß an zwei Elektronen ist vermutlich selten

infolge der schwachen Kopplung (jj) der beiden Elektronen, und Absorptionslinien aus b) und c) müssen viel schwächer sein als solche aus a) oder d). Im folgenden betrachten wir lediglich die starken Absorptionsserien.

Die Grenzen der Serien aus Absorptionslinien, die nach (3a) entstehen, sind die Tl II-Terme aus $6s\,6p_{1/2}$, jene aus Prozessen nach (3d) die Terme $6s\,6p_{3/2}$. Die Zuordnung von Einzeltermen aus (1) zu diesen beiden Gruppen ergibt: $^3P_0^0$ und $^3P_1^0$ entstehen aus $6s\,6p_{1/2}$, dagegen $^3P_2^0$ und $^1P_1^0$ aus $6s\,6p_{3/2}$. Die Absorptionsserien nach (3a), die vom $^2P_{1/2}^0$-Tl-Term ausgehen, konvergieren also nur zu $^3P_0^0$ und $^3P_1^0$, jene nach (3b) vom Term $^2P_{3/2}^0$ ausgehenden nur zu $^3P_2^0$ und $^1P_1^0$ des Tl^+ [1]).

Die Abzählung der demnach möglichen Absorptionsserien führen wir in (4) unter der Annahme von (jj)-Kopplung für die oberen Terme durch. Zu den vier Grenztermen $6s\,6p$ des Tl^+ wird ein mp-Elektron zugefügt:

		J	$J + m\,p_{1/2}$	$J + m\,p_{3/2}$	Anzahl	Optisch erlaubt		
$6s\,6p_{3/2}$	$(^1P_1)$	1	$1/2$ $3/2$	$1/2$ $3/2$ $5/2$	5 Serien	5	von	(4)
	$(^3P_2)$	2	$3/2$ $5/2$	$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$	6 Serien	5	$^2P_{3/2}^0$	
$6s\,6p_{1/2}$	$(^3P_1)$	1	$1/2$ $3/2$	$1/2$ $3/2$ $5/2$	5 Serien	4	von	
	$(^3P_0)$	0	$1/2$	$3/2$	2 Serien	2	$^2P_{1/2}^0$	

Es bleiben also für die Absorption von $^2P_{1/2}^0$ aus lediglich sechs Serien mit den Grenzen $^3P_0^0$ und $^3P_1^0$ des Tl^+ übrig, für die Absorption von $^2P_{3/2}^0$ aus: 10 Serien mit den Grenzen $^3P_2^0$ und $^1P_1^0$ $6s\,6p$ Tl^+. Die nach (2) offen gebliebenen Möglichkeiten sind damit stark eingeschränkt worden; von den in (2) erwähnten 30 Serien sind nur 16 Serien in erheblicher Intensität zu erwarten, die übrigen 14 erfordern gleichzeitige Veränderungen an zwei Elektronen.

Eine besondere Betrachtung erfordert die *niedrigste Gruppe der angeregten Terme*, die für $m = 6$ gemäß

$$(6s)^2\,6p \rightarrow 6s\,(6p)^2$$

entstehen. In dieser Gruppe tritt schon infolge der großen Nähe der Elektronen (LS)-Kopplung in Mitwirkung. Dies ist erkennbar an dem besonderen Verhalten der Einzelterme aus $6s\,(6p)^2$ in bezug auf ihre Breite, das unten besprochen wird, und außerdem aus der Analogie zu dem „benachbarten" Spektrum des Pb I mit den tiefen Termen[2]) $(6s)^2\,(6p)^2$, $^3P_{0,1,2}$; $^1D_2$ und

[1]) Für die niedrigste Gruppe der Absorptionslinien, die zu $6s\,(6p)^2$ führen, ist dies nicht streng gültig. Unten wird eine besondere Behandlung dieser Gruppe durchgeführt. — [2]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

$^1S_0$. Die Untersuchung[1]) ihrer Zeeman-Effekte ergab, daß die Landéschen g-Faktoren nur noch mäßig gut stimmen. Es liegt also eine „gemischte Kopplung" vor, und wir verwenden beide Bezeichnungsweisen für die $6s\,(6p)^2$-Terme, um deren Besonderheiten beschreiben zu können.

Der tiefste Term der Gruppe $6s\,(6p)^2$, nämlich $^4P_{1/2}$, hatte in der $(6s)^2\,ms\,^2S_{1/2}$-Serie eine Störung bewirkt und dadurch gezeigt, daß sowohl L als auch S nicht mehr streng gequantelt sind[2]).

In $6s\,(6p)^2$ ist ein Paar äquivalenter Elektronen in der $6p$-Bahn vorhanden. Nach dem Pauli-Prinzip bleiben von der Termgruppe $^{1,3}S, P, D$ aus zwei verschiedenen p-Elektronen dann die Terme $^3P_{0,1,2}$, $^1D_2$ und $^1S_0$ übrig. In unserer Konfiguration $6s\,(6p)^2$ kommt zu diesem Multiplett noch die Aufspaltung infolge des (beibehaltenen) $6s$-Elektrons hinzu:

$$6s + (6p)^2 = 6s + \{^3P_{0,1,2}\,^1D_2, ^1S_0\} = {}^2P_{1/2,\,3/2},\ {}^4P_{1/2,\,3/2,\,5/2},\ {}^2D_{3/2,\,5/2},\ {}^2S_{1/2}. \quad (5)$$

Es bleiben also infolge der Symmetriebedingungen in der Gruppe $6s\,(6p)^2$ lediglich 8 Terme von 18 Termen der Gruppen $6s\,6p\,mp$ mit $m > 6$ übrig.

Die optische Kombinationsfähigkeit dieser Terme mit den beiden Tl-Grundtermen ist im Fall einer strengen (LS)-Kopplung der Terme sp^2:

$$\begin{aligned} s^2\,p\,{}^2P^0_{1/2} &\to {}^2S_{1/2},\ {}^2P_{1/2,\,3/2},\ {}^2D_{3/2}\ (\text{und schwächer} \to {}^4P_{1/2,\,3/2}) \\ s^2\,p\,{}^2P^0_{3/2} &\to {}^2S_{1/2}\ {}^2P_{1/2,\,3/2},\ {}^2D_{3/2,\,5/2}\ (\text{und schwächer} \to {}^4P_{1/2,\,3/2,\,5/2}). \end{aligned} \quad (6)$$

Nach diesem Schema erfolgen die Übergänge in dem „erweiterten" Spektrum des Al: $3s^2\,3p \to 3s\,3p^2$, die von Paschen[3]) analysiert wurden (siehe unten S. 210).

In unserem Falle sind aber die Termsymbole der Russell-Saunders-Kopplung keine gute Beschreibung für die Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Beobachtungen erfordern, den Aufbau der Terme nach (jj)-Kopplung zu betrachten, weil sonst der Ausfall einiger Linien nicht deutbar wäre.

Dazu entwickeln wir die Termgruppe $6s\,(6p)^2$ aus $(6p)^2 + 6s$. In (7) wird zunächst die Gruppe $(6p)^2$ nach ihrem Aufbau aus $6p_{1/2}$ und $6p_{3/2}$ abgeleitet, indem (jj)-Kopplung als mitwirkend angesetzt wird.

$6p + 6p$		J		(L, S)		
$^1/_2$	$^1/_2$	0	(1)	$^3P_0$	($^3D_1$)	(7)
$^1/_2$	$^3/_2$	1	2	$^3P_1$		
$^1/_2$	$^3/_2$	(1)	(2)			$+\ {}^3P_2, {}^1D_2$
$^3/_2$	$^3/_2$	0 (1)	2 (3)	$^1S_0$	($^3D_3$)	$({}^3S_1), ({}^1P_1), ({}^3D_2)$.

[1]) E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 309, 1927. — [2]) H. Beutler u. W. Demeter, l. c. Siehe Teil I. — [3]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **12**, 509, 1932.

(Die nach dem Pauli-Prinzip ausfallenden Terme sind in Klammern gesetzt.) In der letzten Spalte (LS) sind lediglich die Terme aufgeführt, die sicher zu den Konfigurationen der Zeile zugeordnet werden können, die übrigen Terme sind rechts angefügt (die ausfallenden in Klammern).

Die Richtigkeit der Zuordnung in (7) für $^3P_0$ und $^1S_0$ erkennen wir am Pb I-Spektrum, das die äußeren Elektronen $(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ besitzt. Dort gehört nach der Analyse von Gieseler und Grotrian[1]) der tiefste Term $^3P_0$ zur niedrigeren Grenze, dem Term $^2P^0_{1/2}$ des Ions; der Term $^1S_0$ läuft zur höheren Grenze (14070 cm^{-1} darüber) $(6\,s)^2\,6\,p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2}$ des Pb^+ [2]). Außerdem läßt sich aus der Zugehörigkeit von $^3P_1$ des Pb I zu einer Serie mit der Grenze $^2P^0_{1/2}$ erkennen, daß in $^3P_1$ die Konfiguration $6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ vorliegt, denn für die andere nach Schema (7) bestehende Möglichkeit $6\,p_{3/2}6\,p_{3/2}$ wäre eine Konvergenz zu $^2P^0_{3/2}$ zu fordern.

Offen bleibt lediglich die Einzelzuordnung von $^3P_2$ und $^1D_2$ zu $6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ oder zu $6\,p_{3/2}\,6\,p_{3/2}$; es besteht eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß $^3P_2$ aus $(6\,p_{3/2})^2$, dagegen $^1D_2$ aus $6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ entstanden ist.

Fügen wir nun ein $6\,s$-Elektron zum Schema (7) hinzu (unter Weglassung der ausfallenden Terme), so wird:

(8)

$s + 6p + 6p$	$s + (6p)^2$	J	(L, S)
$^1/_2 + \begin{cases} ^1/_2 + {}^1/_2 \\ ^1/_2 + {}^3/_2 \\ ^3/_2 + {}^3/_2 \end{cases}$	$^1/_2 + \begin{cases} 0 \quad (^3P_0) \\ 1{,}2 \quad (^3P_1) \\ 0{,}2 \quad (^1S_0) \end{cases}$	$^1/_2$ $^1/_2, {}^3/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$ $^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$	$^4P_{1/2}$ $^4P_{3/2}\ {}^2P_{1/2}$ $^2S_{1/2}$
			$+ \begin{matrix} {}^2D_{3/2}\ {}^2D_{5/2} \\ {}^4P_{5/2}\ {}^2P_{3/2} \end{matrix}$

Das Ergebnis dieser Methode ist:

1. Der Term $^4P_{1/2}$ besitzt bei mitwirkender (jj)-Kopplung den Aufbau $6s\ 6\,p_{1/2}\,6\,p_{1/2}$, er kann also nur schlecht von dem metastabilen Tl-Term $^2P^0_{3/2}\,(6\,s)^2\,6\,p_{3/2}$ durch Absorption erreicht werden.

2. Der Term $^2S_{1/2}\,6s(6p_{3/2})^2$ kombiniert gut nur mit dem $(6s)^2 6\,p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2}$-Term.

3. Die beiden Terme $^4P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ haben die Struktur $6\,s\,6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ und sind von beiden tiefen Tl-Termen optisch erreichbar.

4. Mit $J = {}^3/_2$ sind noch zwei Terme möglich: $^2D_{3/2}$ und $^2P_{3/2}$, ohne daß hiernach eine sichere Entscheidung zu treffen wäre, welcher als $6\,s\,6\,p_{1/2}\,6\,p_{3/2}$ und welcher als $6\,s\,(6\,p_{3/2})^2$ anzusprechen ist. Der eine kombiniert gut nur mit Tl $^2P^0_{3/2}$, der andere mit beiden $^2P^0$-Termen.

5. Mit $J = {}^5/_2$ sind zwei Terme verschiedenen Baues möglich, die jedoch wegen $\Delta J = 1$ nur mit $^2P^0_{3/2}$ optische Linien ergeben.

[1]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926. — [2]) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

Wendet man auf das $6s\,(6p)^2$-Multiplett, das normale Termlage zeigt, die Konvergenzregeln von Hund[1]) für die Zuordnung zu den „regelrechten" Grenzen $6s\,6p_{1/2}$ und $6s\,6p_{3/2}$ an, so ergibt sich für $^2D_{3/2}$ die Konfiguration $6s\,6p_{1/2}\,6p_{3/2}$, für $^2P_{3/2}$ dagegen $6s\,(6p_{3/2})^2$. Damit werden vom Grundterm des Tl folgende Übergänge „erlaubt":

$$(6s)^2\,6p\;{}^2P^0_{1/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\colon {}^4P_{1/2},\ {}^4P_{3/2}\ {}^2D_{3/2}\ {}^2P_{1/2}, \tag{8a}$$

und vom metastabilen Tl-Term:

$$(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{3/2} \rightarrow 6s\,(6p)^2\colon {}^4P_{3/2}\ {}^4P_{5/2};\ {}^2D_{3/2},\ {}^2D_{5/2};\ {}^2P_{1/2},\ {}^2P_{3/2};\ {}^2S_{1/2}. \tag{8b}$$

Für (8a) und den wesentlichen Teil von (8b) geben die Beobachtungen die Bestätigung. *Im Gegensatz zu den Möglichkeiten* (6) *für die Kombinationen bei* (*LS*)*-Kopplung, die z. B. bei dem „erweiterten" Al-Spektrum vorliegt, sind also von* $^2P^0_{1/2}$ *die Linien zu* $^2P_{3/2}$ *und* $^2S_{1/2}$, *von* $^2P^0_{3/2}$ *aus die Linie zu* $^4P_{1/2}$ *weggefallen.*

Paschen[2]) beschreibt in dem Al-Multiplett $(3s)^2\,3p - (3p)^2\,3s$ die Linie $^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^4P_{1/2}$ bei 3458,230 Å; in Tl I^b ist diese Kombination äußerst schwach. Selwyn[3]) gibt $^2P^0_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ in Al bei 1932,25 Å an, deren Analogon wir in Absorption bei Tl nicht fanden. Bowen und Millikan[4]) finden $^2P^0_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ in Al bei 1762,79 Å; die entsprechende Linie fehlt auf unseren Tl-Absorptionsaufnahmen. — Der Unterschied zwischen den Übergängen in dem gut (*LS*)-gekoppelten Al I^b und unserem zu (*jj*)-Kopplung neigenden Tl I^b-Spektrum ist also stark ausgeprägt.

Über die Diffusität der Terme. Die meisten Terme aus $6s\,6p\,mp$ liegen oberhalb der Seriengrenze des Tl-Bogenspektrums. Solche Terme können durch Auger-Effekt in ein Tl^+-Ion und ein Elektron zerfallen, wobei die Differenz zwischen Termwert und Tl I-Seriengrenze in kinetische Energie der beiden Teilchen übergeht. Ein solcher Zerfall kürzt die Lebensdauer der Terme, welche sonst nur durch ihre Ausstrahlungswahrscheinlichkeit bestimmt ist, ganz beträchtlich ab. Infolgedessen sind die Linien zu diesen Termen auffallend stark verbreitert.

Für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zerfalls sind die Symmetrieeigenschaften der Terme maßgebend. Nach Shenstone[5]) zerfallen Terme oberhalb einer Seriengrenze dann leicht, wenn Terme gleichen Charakters zu dieser Grenze konvergieren; der „Charakter" wird durch die Werte der Quantenzahlen L und J, durch die Multiplizität und durch die Eigenschaft „gerade" oder „ungerade" bestimmt.

---

[1]) F. Hund, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1927. — [2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **12**, 509, 1932. — [3]) E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. London **41**, 392, 1929. — [4]) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925. — [5]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

Sämtliche Terme, die wir vom „ungeraden" Grundterm des Tl $(6s)^2\,6p\,{}^2P^0_{1/2}$ optisch erreichen können, sind „gerade" Terme $6s6pmp$ (mit einer geraden Anzahl „ungerader" p-Elektronen).

Nur S- oder D-Terme aus dieser Gruppe können zerfallen, denn zur Tl I-Grenze $(6s)^2$ konvergieren an „geraden" Serien nur $(6s)^2\,ms$- und $(6s)^2\,md$-Terme [schließlich noch $(6s)^2\,mg$]. Dagegen sind aus $(6s)^2\,mp$ [und $(6s)^2\,mf$] lediglich die „ungeraden" Serien $m\,{}^2P^0_{1/2,\,3/2}$ (bzw. $m^2F^0_{5/2,\,7/2}$) möglich, welche infolge der Symmetrieabweichung den „geraden" mP-Termen aus $6s\,6p\,mp$ keine Möglichkeit zur Autoionisation bieten.

Die Auswahlregel für die Multiplizität bei der Autoionisation würde sein, daß nur Dubletterme des Tl I[b] zerfallen [falls der Unterschied zwischen Dublett- und Quartettermen bei der mitwirkenden (jj)-Kopplung genügend ausgeprägt ist], weil das Tl I-Spektrum nur solche enthält. Diese Regel konnte hier nicht geprüft werden. In der lediglich aufgenommenen niedrigsten Gruppe $6s\,(6p)^2$ sind nämlich an Quartettermen nur ${}^4P$-Terme vorhanden (Pauli-Prinzip), und diese sind schon als „gerade" P-Terme nicht fähig, schnell zu zerfallen.

Es folgt also für die Absorptionslinien von ${}^2P^0_{1/2}$ aus das Verhalten:

Linie:	${}^2P^0_{1/2} \to {}^4P_{1/2}$;	${}^2P^0_{1/2} \to {}^4P_{3/2}$;	${}^2P^0_{1/2} \to {}^2D_{3/2}$;	${}^2P^0_{1/2} \to {}^2P_{1/2}$	(9a)
Schärfe:	scharf	scharf	diffus	scharf	

d. h. wir erwarten drei scharfe und eine diffuse Absorptionslinien vom Tl-${}^2P^0_{1/2}$-Term.

Die Aufnahmen bei geringen Tl-Dampfdrucken und Temperaturen bestätigen diese Überlegung: nur ein Term (${}^2D_{3/2}$) ist auffallend (ungefähr symmetrisch) verbreitert. Der ${}^4P_{1/2}$-Term[1]) liegt unterhalb der Seriengrenze des Tl I, kann also nicht zerfallen. Der ${}^4P_{3/2}$-Term liegt sehr dicht über der Seriengrenze, er zeigt eine schwache Abschattierung zu größeren Energiewerten, ist als fast scharf zu bezeichnen. Der ${}^2P_{1/2}$-Term ist recht scharf.

Für die Linien vom energiereicheren ${}^2P_{3/2}$-Term des Tl I, die also erst bei höheren Tl-Drucken und Temperaturen in Absorption erscheinen können, ist zu erwarten:

Linie:	${}^2P^0_{3/2} \to {}^4P_{3/2}$;	$\to {}^4P_{5/2}$;	$\to {}^2D_{3/2}$;	$\to {}^2D_{5/2}$;	$\to {}^2P_{1/2}$;	$\to {}^2P_{3/2}$;	$\to {}^2S_{1/2}$	(9b)
Schärfe:	scharf	scharf	diffus	diffus	scharf	scharf	diffus	

[1]) H. Beutler u. W. Demeter, l. c.

Auf unseren Aufnahmen konnten wir diese Gruppe nicht erhalten. Dagegen ist es den russischen Autoren[1]) gelungen, einige dieser Linien bei höheren Temperaturen zu finden.

Abschätzung der Terme. Um die Lage der Terme des Tl I^b-Spektrums abzuschätzen, benutzen wir die früher bewährte Methode: wir ziehen zum Vergleich das Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements heran. Wir vergleichen die Konfigurationen $6s\,6p\,mp$ mit $(6s)^2\,6p\,mp$ des Pb I[2]), indem wir einmal zur Grenze des $6s\,6p$ (Tl^+), das andere Mal zu $(6s)^2\,6p$ (Pb^+) ein p-Elektron anlagern. In der Tabelle 2 ist dieser Vergleich durchgeführt; außerdem sind in der ersten Spalte die entsprechenden Werte mp für die Anlagerung an $(6s)^2$ in Tl I angegeben.

Tabelle 2.

Vergleich der Tl I^b-Terme mit den entsprechenden der benachbarten Spektren.

Tl I $(6s)^2 + mp$		Tl I^b $6s\,6p + mp$		Pb I $(6s)^2\,6p + mp$	
		Bezogen auf:		Bezogen auf:	
		$^3P_1^0$	$^1P_1^0$	$^2P^0_{1/2}$	$^2P^0_{3/2}$
cm^{-1}		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
$m=6$	$^2P^0_{1/2}$: 49 264,2	$^4P_{1/2}$: 56 437	$^2P_{1/2}$: 57 789	$^3P_0$: 59 821	
		$^4P_{3/2}$: 51 840		$^3P_1$: 52 004	
				$^3P_2$: 49 173	(63 243)
	$^2P^0_{3/2}$: 41 471,5	$^2D_{3/2}$: 39 550		$^1D_2$: 38 365	
		$^2P_{1/2}$: 34 520		$^1S_0$: 30 365	(44 435)
$m=7$	$^2P_{1/2}$: 15 104,6			1_1: 16 906	
				2_0: 15 424	
	$^2P_{3/2}$: 14 103,4			3_1: 15 149	
				4_2: 15 014	

Es zeigt sich — entsprechend früheren Fällen — eine *besonders gute Übereinstimmung zwischen* Pb I *und* Tl I^b. Die Abschätzung des Spektralgebietes, in dem die ersten I^b-Absorptionslinien auftreten, konnte deshalb von vornherein folgendermaßen geschehen: Die Grenzen $6s\,6p$ der I^b-Serien über dem Tl I-Grundterm sind bekannt (1.); von diesen Werten wurden die Beträge der Anlagerung $(6s)^2\,6p + 6p$ aus dem Pb I-Spektrum [oder auch aus dem Tl I-Spektrum $(6s)^2 + 6p$] abgezogen; die Differenzen bedeuten die Wellenzahlen der Tl I^b-Linien.

[1]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, l. c. — [2]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

Auch die Aufspaltungen aus der zusätzlichen Multiplizität im Quartett-Dublettsystem des Tl I^b (gegenüber Triplett-Singulett in Pb I) werden teilweise berücksichtigt. Wir setzen näherungsweise $^4P_{1/2}$, $^4P_{3/2}$ (und $^4P_{5/2}$) des Tl I^b den entsprechenden $^3P_0$, $^3P_1$ (und $^3P_2$)-Termen des Pb I gegenüber; für die neu entstehenden $^2P_{1/2, 3/2}$-Terme des Tl I^b kann der Vergleich näherungsweise mit Hilfe der Pb-Terme $^3P_1$ und $^3P_2$ durchgeführt werden, indem diese von der obersten Grenze $6s\,6p\,^1P_1$ des Tl^+ abgezogen werden.

Zuordnung der beobachteten Linien. In den Einzelheiten erfolgte die Zuordnung der Linien nach den dargestellten Gesetzmäßigkeiten über die Aufspaltung, Diffusität und Abschätzung der Termwerte, was dadurch einzuschränken ist, daß teilweise die angegebenen Regeln an Hand der Beobachtungen entwickelt wurden.

Unabhängig von den anderen Termen ergibt sich die Bezeichnung des oberen Terms der Linie 2211,42 Å im diskreten Spektrum[1]) als $^4P_{1/2}$ $6s(6p)^2$. Aus der Beobachtung einer schwachen Störung in der $ms\,^2S_{1/2}$-Tl I-Serie folgt, daß der überzählige Term ein „gerader" Term mit $J = {}^1/_2$ ist. Aus der Abschätzung aller Möglichkeiten höherer Anregung der Tl-Schalen (als solcher im Tl I) geht hervor, daß als niedrigste solche Anregungsgruppe $6s\,(6p)^2$ zu erwarten ist. Diese Gruppe bildet drei Terme mit $J = {}^1/_2$, die bei Mitwirkung von (LS)-Kopplung als $^4P_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ und $^2S_{1/2}$ zu bezeichnen sind. Als tiefster Term ist bei regelrechter Lage des Multipletts $^4P_{1/2}$, bei „verkehrter" $^2S_{1/2}$ zu erwarten. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist zu entscheiden.

Einen Anhaltspunkt gewinnen wir schon aus dem Vergleich mit dem Pb I-Spektrum (siehe Tabelle 4), in dem das $(6s)^2\,(6p)^2$-Multiplett regelrecht liegt. Daraus ist $^4P_{1/2}$ als tiefster, $^2P_{1/2}$ als mittlerer und $^2S_{1/2}$ als höchster Term aus $6s\,(6p)^2$ zu erwarten.

Weiterhin läßt sich der Betrag der Störung der $ms\,^2S_{1/2}$-Serie des Tl I zur Deutung der Natur des störenden Terms auswerten. Ein quantitatives Maß für die Störung ist durch den Zahlenwert des Faktors β in der Langerschen Formel (siehe S. 148) gegeben. Der Wert von β liegt in den Fällen, die Shenstone und Russell[2]) berechnet haben, in der Regel zwischen 30 und 600 cm^{-1}; dann handelt es sich um einen fremden Term des gleichen Charakters, den die gestörte Serie aufweist; d. h. also: es ist die gleiche Multiplizität, gleicher L- und J-Wert und gleiche Spiegelungssymmetrie vorhanden. In der $ms\,^2S_{1/2}$-Serie des Tl I beträgt dagegen β nur 0,604 cm^{-1}; daraus ist zu schließen, daß der Störungsterm nicht streng

[1]) H. Beutler u. W. Demeter, l. c. — [2]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932.

den Seriencharakter besitzt. Aus diesem Grunde scheidet die Möglichkeit aus, daß der Term $6s\,(6p)^2\,{}^2S_{1/2}$ der Störungsterm ist [wie bei „verkehrter" Lage des $6s\,(6p)^2$-Multipletts zu erwarten wäre]. Der Term $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}$ dagegen vermag die Art der Störung zu deuten. Dieser Term ist „gerade" und hat $J = {}^1/_2$; auf Grund seiner unvollkommenen (LS)-Kopplung könnte er $ms\,{}^2S_{1/2}$ des Tl I (und nur diese Serie, denn es ist die einzige „gerade" mit $J = {}^1/_2$) stören. Die Größe von β spricht für eine Störung aus (jj)-Kopplung, wie aus dem Vergleich[1]) mit der Störung in $mp\,P_1$ des Hg I vom Betrage $\beta = 3$ hervorgeht.

Die (jj)-Kopplung in $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}$ wird durch seine verschiedene Kombinationsfähigkeit mit $(6s)^2\,6p\,{}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ bewiesen; die letztgenannte Linie ist sehr viel schwächer als die erste[2]). Daraus kann dem ${}^4P_{1/2}$-Term in (jj)-Kopplung die definierte Struktur ${}^1/_2$, $(6s\,6p_{1/2}\,6p_{1/2})$ zugeschrieben werden.

Oberhalb der Seriengrenze liegen drei Absorptionslinien, von denen zwei scharf, die dritte (in der Mitte liegende) sehr diffus ist. Diese diffuse Linie ist nach (9a) eindeutig dem Übergang ${}^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ zuzuordnen. Damit bleibt für die beiden anderen Linien nur ${}^4P_{3/2}$ bzw. ${}^2P_{1/2}$ als oberer Term übrig.

Um diese beiden Terme zuzuordnen, führen wir eine Abschätzung der Termlagen durch, die von der Gruppe $(6s)^2\,(6p)^2$ des Pb I ausgeht. In Pb I ist die Reihenfolge der Einzelterme: ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$; ${}^1D_2$; ${}^1S_0$, wofür die Zahlenwerte aus Tabelle 2 zu ersehen sind. Aus der Gruppe ${}^3P_{0,1,2}$ entsteht bei Zufügung eines $6s$-Elektrons ${}^4P_{1/2,3/2,5/2}$ und (bei antiparalleler Spinrichtung) ${}^2P_{1/2,3/2}$. Deshalb ist zu erwarten, daß die Termdifferenz $\Delta\nu\,({}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2})$ in der gleichen Größenordnung liegt wie $\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$ in Pb I, wodurch ${}^4P_{3/2}$ der tiefere Term wird — was ja auch im „regelrechten" Multiplett plausibel ist. Zum Vergleich geben wir in (11) zu diesen Werten noch die Aufspaltung $\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$ in Hg I an.

Hg I $6s\,6p$	Tl I[b] $6s\,(6p)^2$	Pb I $(6s)^2\,(6p)^2$
$\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$	$\Delta\nu\,({}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2})$	$\Delta\nu\,({}^3P_0 - {}^3P_1)$
$1767{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$	$4500\ \mathrm{cm}^{-1}$	$7817\ \mathrm{cm}^{-1}$

(11)

Auch für die am weitesten im Ultraviolett bei 1489 Å liegende scharfe Linie, ${}^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, können wir eine Abschätzung (12) angeben, indem wir die Multiplettaufspaltung $\Delta\nu\,({}^4P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$, die aus ${}^3P_1\,(6p)^2 + 6s$

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**. 415. 1932. — [2]) Siehe oben den Vergleich mit dem Al-Spektrum (S. 210).

zustande kommt, mit den Aufspaltungen $(^3P_1 - {}^1P_1)$ aus $6s\,6p$ in Hg I vergleichen und in Tl II, das die Grenzen der auf den beiden Tl I^b-Termen entstehenden Serien bildet. In Pb I ist kein Vergleich wegen des Ausfalls des $(6p)^2\,{}^1P_1$-Terms möglich.

Hg I $6s6p$	Tl I^b $6s(6p)^2$	Tl II $6s6p$
$\Delta\nu(^3P_1 - {}^1P_1)$: 14 656 cm^{-1}	$\Delta\nu(^4P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$: 17 310 cm^{-1}	$\Delta\nu(^3P_1 - {}^1P_1)$: 23 275 cm^{-1}

(12)

Aus dem Vergleich von (11) mit (12) geht hervor, daß eine Vertauschung der Terme in der Zuordnung zu $^4P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ nicht möglich ist.

Deutung der Beobachtungen von Kwater, Kremenewsky und Filippov und von Filippov und Prokofjew. Die Linie 2211 Å ($^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^4P_{1/2}$) ist in Emission bereits von Cornu[1]) und von Kayser und Runge[2]), dann von Ruark[3]) und von Loyarte[4]) beschrieben worden. In Absorption wurde sie von Filippov und Prokofjew[5]) aufgefunden. Letztere Autoren haben versucht, den oberen Term dieser Linie noch durch eine weitere Absorptionslinie bei 2671 Å zu sichern, die (bei höherer Tl-Temperatur) von $^2P^0_{3/2}$ ausgeht — ohne daß dies gelungen wäre. Auch Kwater, Kremenewsky und Filippov[6]), die bei noch höheren Tl-Drucken arbeiteten, fanden keine entsprechende Linie.

Schon bei Kayser und Runge ist die Emissionsintensität der Linie 2211 Å mit (6) angegeben, dagegen ist eine Linie 2671 Å gar nicht verzeichnet.

Dies wurde nach unseren Ableitungen erklärt: Der Term $6s\,(6p)^2\,{}^4P_{1/2}$ ist wegen mitwirkender (jj)-Kopplung noch als $6s\,6p_{1/2}\,6p_{1/2}$ zu bezeichnen und deswegen von $(6s)^2\,6p_{3/2}\,{}^2P^0_{3/2}$ nur unter einer simultanen Veränderung an zwei Elektronen erreichbar, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit viel geringer ist. Die aufgefundene geringe Intensität dieser Linie ist also als Stütze unserer Deutung zu werten. — In Emission hat Ruark diese Linie bei 2671,10 Å beschrieben, die von Huppers[7]) zuerst gefunden wurde. Wenn dort die Intensitäten von 2671 und 2210 Å als gleich angegeben werden, bildet dies noch keinen Widerspruch zu den anderen Autoren oder zu unserer Deutung, denn die photographische Wiedergabe von 2210

[1]) A. Cornu, C. R. **100**, 1181, 1885. — [2]) H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893. — [3]) A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 199, 1925. — [4]) R. Loyarte, Phys. ZS. **30**, 923, 1929. — [5]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — [6]) G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Acad. URSS. 1934, S. 111. — [7]) W. Huppers, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 48, 1914.

gegen 2671 Å ist auf gewöhnlichen Platten um mehr als eine Zehnerpotenz schlechter.

Über der Grenze der Nebenserien von $^2P^0_{1/2}$ aus, also jenseits 2029 Å, haben Kwater, Kremenewsky und Filippov eine „Bande" beschrieben, die bei 2007 Å liegt und nach Violett abschattiert ist. Auf unseren Aufnahmen tritt diese deutlich hervor: bei geringem Tl-Druck erscheint eine mäßig scharfe Linie, bei höheren verbreitert diese sich nach kurzen Wellen hin und absorbiert alles Licht bis zu 1500 Å herab. Diese Linie zeigt also dasselbe Verhalten, das häufig bei Linien des I^b-Spektrums gefunden wurde,

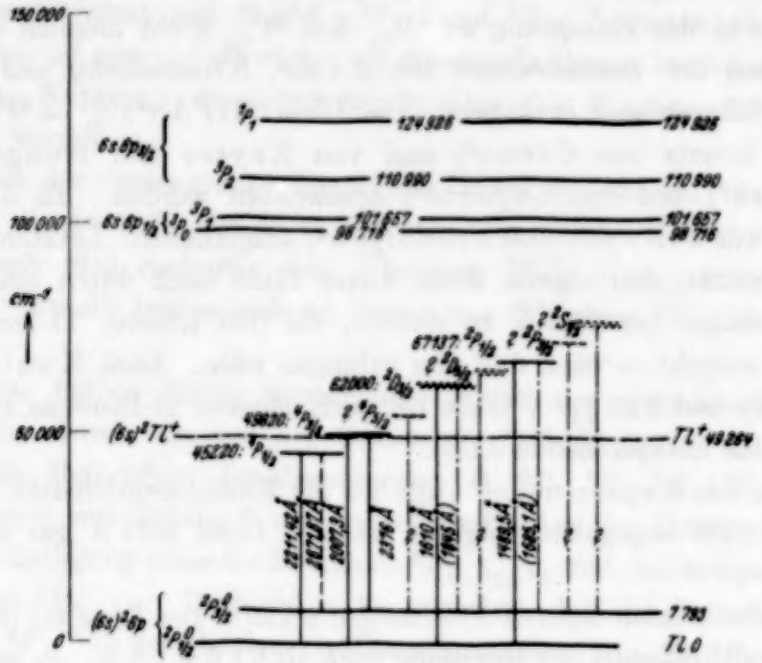


Fig. 2. Termschema des Tl I^b. Die Grenze des Tl I bei 49 264 cm^{-1} ist gestrichelt eingezeichnet. Die „scharfen" Tl I^b-Terme sind ausgezogen, die diffusen ~~~~ wiedergegeben. Ein schwacher (von Ruark gefundener) Übergang bei 2671,87 Å ist gestrichelt, noch nicht gefundene, zu erwartende Linien sind strichpunktiert dargestellt.

die dicht über der Grenze einer Serie liegen und für die eine Autoionisation nur in geringem Grade (wegen Symmetrieverbot) auftritt, so z. B. bei Hg I^b: 833 Å. Wegen dieses Intensitätsverlaufs tragen wir kein Bedenken, von einer „Linie" zu sprechen und nicht von einer „Bande" und ihren Ursprung im I^b-Spektrum zu suchen. Wie oben erwähnt, ordnen wir 2207 Å dem Übergang $^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}\,(6\,s\,(6\,p)^2)$ zu.

Dieser obere Term sollte nach (9b) auch von $^2P^0_{3/2}$ angeregt werden, also in Absorption erscheinen, wenn thermisch genügend zahlreich metastabile $^2P^0_{3/2}$-Tl-Atome angeregt werden. Kwater, Kremenewsky und

Filippov finden eine solche diffuse, violett abschattierte Linie bei 2376 Å, die wir demnach als Übergang $^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}\ 6s\,(6p)^2$ deuten.

Ferner haben die genannten Autoren Linien bei 2205,5, 2169,5 und 2150,1 Å in der Absorption des heißen Tl-Dampfes beobachtet. Unser Termschema (Fig. 2), das die theoretischen Ableitungen und die Deutungen zusammenfaßt, erlaubt, daß in diesem Spektralgebiet (über 2000 Å) lediglich noch eine Absorptionslinie im heißen Tl-Dampf auftritt, und zwar $^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}$. Diese Linie dürfte viel schärfer sein als 2007 Å, da der Term $^4P_{5/2}$ beträchtlich höher über $^1S_0$ des Tl^+ liegt als $^4P_{3/2}\,[6s\,(6p)^2]$; vielleicht ist es die bei 2205,5 Å beobachtete Linie. Möglicherweise sind die beiden Linien 2170 und 2150 Å durch Verunreinigungen verursacht. So stimmt die Linie 2169,5 Å innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit mit der Pb-Absorptionslinie 2170,00 Å überein, für die andere Linie läßt sich allerdings keine so einfache Deutung angeben.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie durchgeführt, wofür wir Herrn Geheimrat Haber und Herrn Prof. Jander zu Dank verpflichtet sind. Herrn Präsident Paschen danken wir für das fördernde Interesse, mit dem er diese Untersuchung begleitete. Die Linde-Gesellschaft unterstützte uns durch die Lieferung reinen Argons. Herrn Prof. Bodenstein danken wir für die Möglichkeit zur Beendigung dieser Arbeit.

(Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen.

IX. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Tl I^c).

Anhang: Vergleich des Tl I^c-Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung.

Von **H. Beutler** und **W. Demeter** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Auf dem Kontinuum einer He-Entladung werden in Tl-Dampf Absorptionslinien im Gebiet 900 bis 600 Å aufgefunden, deren Ursache in der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale des neutralen Tl-Atoms $(5d)^{10}(6s)^2 6p_{1/2}$ erblickt wird, weil diese Linien jenseits der Ablöseenergie eines $6p$- oder eines $6s$-Elektrons gelegen sind. In der Röntgennomenklatur liegt ein $O_{IV,V}$-Absorptionsspektrum vor. Um den Anschluß an die optischen Spektren zu betonen, wird das Spektrum als Tl I^c bezeichnet. — Die beobachteten Linien sind von sehr verschiedener Schärfe. Daraus wird abgeleitet, daß die angeregten Terme in ihrem Aufbau noch Mitwirkung von (LS)-Kopplung zeigen und daß der Zerfall der Terme $((5d)^9(6s)^2 6p_{1/2})\,mp,\ mf$ leichter in $(5d)^{10}(6s)^2$ + Elektron als in $(5d)^{10}6s6p_{1/2}$ + Elektron erfolgt, obgleich bei letzterem Prozeß weniger kinetische Energie der beiden Teilchen entsteht. Im Anhang werden die Terme $O_{IV,V}$ aus der Röntgenemission, die den Übergang von Elektronen aus der $(5d)^{10}$-Schale ins Niveau der Leitungselektronen im festen Metall bedeuten, mit den Anregungsspannungen eines $(5d)^{10}$-Elektrons im gasförmigen Atom verglichen.

Experimentelles. Das zur Untersuchung verwendete Tl-Metall (Kahlbaum) wurde nach oberflächlicher Reinigung in ein Absorptionsrohr aus Quarz von 20 cm Länge eingebracht, das in die früher beschriebene Apparatur[1]) mit Hilfe von Übergangsstücken (Quarz zu Supraxglas) eingesetzt wurde. Das Quarzrohr wurde mittels Umwicklung mit Chromnickeldraht elektrisch auf etwa 750° C geheizt. Bei diesen Temperaturen findet schon eine beträchtliche Reaktion des Tl-Dampfes mit der Quarzwand statt. Da beim Erstarren von Tl-Tröpfchen am Quarz leicht ein Springen der Quarzwand auftritt, wurde das Thallium nach dem ersten Erhitzen dauernd in geschmolzenem Zustand gehalten (bei $> 350°$ C).

Als Lichtquelle diente das He-Kontinuum aus einer schwach kondensierten Entladung in He von etwa 15 mm Druck. Im Gebiet von 1000

[1]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933.

bis 600 Å wurden bei Tl-Temperaturen über 700° einige deutliche Absorptionslinien aufgefunden (siehe Fig. 1). Ferner wurden Aufnahmen mit dem Viellinienspektrum des H_2 (etwa 900 bis 1660 Å) durchgeführt,

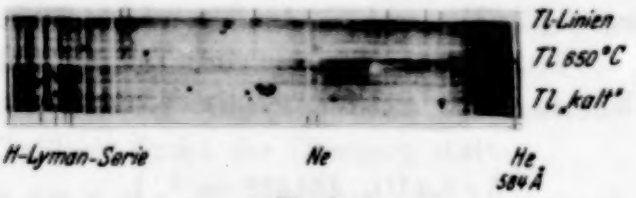


Fig. 1.
Tl-Absorptionslinien auf dem He-Kontinuum (unten: Vergleichsaufnahme).

auf denen aber nur die Absorption der Tl I^b-Linie bei 1489 Å erkennbar war[1]). — Die Vermessung der Platten erfolgte gegen Neon- und H-Lyman-Linien und ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1. Linien des Tl I^c-Spektrums.

Schärfe	Intensität	λ	ν (in cm^{-1})
Scharf	(2) ?	890,9 ? Å	112 250
Diffus	(6)	887,1—884,1	112 730—113 100
„	(6)	881,2—878,7	113 500—113 800
Sehr diffus	(3)	827,5—823,2	120 900—121 500
Fast scharf	(2)	822,5	121 570
Diffus	(3)	785,5—784,5	127 300—127 470
Scharf	(2)	682,65	146 470
„	(0) ?	665,17 ?	150 340
„	(0)	651,42	153 510

Deutung. Die bei 800 bis 600 Å aufgefundenen Linien liegen weit jenseits der Grenze des Tl I-Spektrums (2029 Å) und auch jenseits der Grenzen des Tl I^b-Spektrums (bei 1100 bis 900 Å). Für die Absorption ist also die Anregung noch fester gebundener Elektronen, als es $6\,p$ und $6\,s$ in der Tl-Atomhülle $(5\,p)^6\,(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ sind, anzunehmen.

Allerdings ist auch die gleichzeitige Anregung von zwei sehr locker gebundenen Elektronen, also von $6\,s$ *und* $6\,p$, fähig, Absorptionslinien in diesem Gebiet zu verursachen. Folgende Übergänge wären nach der Theorie ($\Delta l_1 = \pm 1$, $\Delta l_2 = 0, 2$) zu erwarten:

$$\left.\begin{array}{l} 6\,s\,6\,s\,6\,p \rightarrow \begin{matrix} 6\,s\,7\,s\,ms \\ 6\,s\,7\,s\,md \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \rightarrow 6\,s\,6\,p\,mf, \quad \text{oder} \rightarrow \begin{matrix} 6\,s\,7\,p\,mf \\ 6\,s\,7\,p\,mp \end{matrix} \\ \text{oder} \quad \rightarrow \begin{matrix} 6\,s\,6\,d\,ms \\ 6\,s\,6\,d\,md \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \rightarrow 6\,s\,5\,f\,mp. \end{array}\right\} \quad (1)$$

[1]) Vgl. Teil VIII, Fig. 1b, die mit dieser Apparatur gewonnen wurde.

Als neue Seriengrenzen kommen daraus zu $6s\,6p$, das schon im I^b-Spektrum auftrat, noch hinzu:

$$Tl^+:\ 6s\,7s;\ 6s\,7p;\ 6s\,6d \text{ und } 6s\,5f.$$

Von diesen liegt $6s\,7s$ ($^3S_0$ und $^1S_0$ des Tl^+ bei 154470 und 157261 cm^{-1} über $6p\,^2P^0_{1/2}$ des Tl), also zu niedrig, um einen Teil der beobachteten Linien erklären zu können. Die anderen möglichen Grenzterme liegen höher bei:

$$\left.\begin{aligned} 6s\,6d\,^1D_2 &: 164428\ cm^{-1} \\ ^3D_2 &: 165700\ \text{„} \\ 6s\,7p\,^3P_1 &: 168841\ \text{„} \\ ^1P_1 &: 175470\ \text{„} \\ 6s\,5f\,^3F_2 &: 185486\ \text{„} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Wird die Lage der tiefsten Terme der Serien (1), die zu diesen Grenzen (2) konvergieren, nach unserem üblichen Verfahren abgeschätzt, so entstehen Schwierigkeiten für die Deutung der langwelligen, bei > 750 Å gefundenen Absorptionslinien, weil die von den genannten Grenzen zu subtrahierende Bindungsenergie ms bzw. mp, md in allen Fällen zu klein bleibt, um so niedrig liegende Terme zu bilden. Man müßte sich dazu entschließen, die auftretenden Linien so zu deuten, daß fast jede von ihnen einem anderen der in (1) genannten Absorptionssysteme angehört, was eine wenig befriedigende Deutung darstellt.

Zu dieser Schwierigkeit bei der Annahme einer Simultananregung von zwei Elektronen tritt noch die weitere hinzu, die sich aus der Betrachtung der Intensitätsverhältnisse ergibt. In früher untersuchten Fällen war beobachtet worden, daß die Anregung eines einzelnen Elektrons der nächsttieferen Schale stets die Intensität jener Absorption bei weitem übertrifft, die mit der Simultananregung zweier äußerer Elektronen verknüpft ist. Beim Tl kann *ein* Elektron der nächsttieferen $(5d)^{10}$-Schale Absorptionslinien in diesem Spektralgebiet erzeugen. Diese Schale hatte beim Hg (in der Konfiguration $(5d)^{10}\,(6s)^2$ eine sehr intensive Absorption erzeugt; eine Abschätzung — gestützt auf die Messungen[1]) der Dispersion des Hg-Dampfes im Ultraviolett — zeigte, daß die Übergangswahrscheinlichkeit ($f = 1$) der 1849 Å-Linie ($6s - 6p$) von der Übergangswahrscheinlichkeit der Linien bei 1100 Å ($5d - 6p$) noch übertroffen wird. — Beim Tl haben wir oben die Simultananregung $6s + 6p$ erwogen; nach den Erfahrungen über solche Elektronensprünge ist ihnen ein f-Wert von der

[1]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **83**, 234, 1933.

Größenordnung 0,01 bis 0,001 zuzuordnen[1]). Weiterbin ist anzunehmen, daß der f-Wert für die Anregung eines $(5\,d)$-Elektrons in Tl $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ nicht um mehrere Zehnerpotenzen geringer als in Hg $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ ist, wo er etwa 2 beträgt. D. h. also: aus der Anregung eines $5\,d$-Elektrons ist in Tl $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$ eine stärkere Absorption zu erwarten als aus der Simultananregung von $6\,s + 6\,p$.

Seriengrenzen: Bei der Anregung eines $5\,d$-Elektrons des Grundzustandes des Thalliums findet der Übergang statt:

$$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2} \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2}\,mp,\,mf,$$

da ein $5\,d$-Elektron optisch (gemäß $\Delta l = \pm 1$) nur mp oder mf bilden kann. Die gemeinsame Grenze dieser Serien ist:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2}.$$

Die Lage von Termen aus dieser Konfiguration ist nicht aus dem Tl-Funkenspektrum bekannt. Es ist aber möglich, eine Abschätzung durchzuführen, die sie innerhalb gewisser Grenzen einschränkt.

Zu diesem Zweck gehen wir von den Termen $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ aus, deren Lage in dem Tl III-Spektrum von Mc Lennan, Mc Lay und Crawford[2]) bei 63084 und 81702 cm^{-1} über $(5\,d)^{10}\,6\,s\,{}^2S_{1/2}$ des Tl^{++} fixiert wurde. In der Fig. 2 sind diese Terme in bezug auf den Normalzustand des Tl berechnet und eingezeichnet. Für die Abschätzung der $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$-Terme setzen wir die Energie der Anlagerung $(5\,d)^9\,(6\,s)^2 + 6\,p$ näherungsweise gleich der Energie aus $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + 6\,p$ des Pb II-Spektrums — ein Verfahren, das sich des öfteren bewährt hat und das hier ebenso gute Werte liefern dürfte wie bei der Abschätzung der Hg I^b-Terme aus dem Tl I-Spektrum. Die Analyse des Pb II-Spektrums von Gieseler[3]) gibt für die Anlagerungsenergien $({}^2P_{1/2})$ 121256 und $({}^2P_{3/2})$ 107186 cm^{-1}. Diese Beträge bringen wir in Fig. 2 von den $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$-Werten des Tl III in Abzug und erhalten den Bereich von 155000 bis 188500 cm^{-1} (über dem Grundterm ${}^2P^0_{1/2}$ des Tl) für die wahrscheinliche Lage der Termgruppe aus der Konfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$. Mit Hilfe dieser Grenzen werden wir unten die Lage der Terme $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp$ des Tl I^c mit Hilfe des Pb I-Spektrums abschätzen.

Zunächst sei die Natur der Terme betrachtet, welche die Seriengrenzen bilden. Nach der Theorie hat das Dublett $(5\,d)^9\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$ verkehrte Term-

---

[1]) A. Filippov u. M. Kremenewsky, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 299, 1932. — [2]) J. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 50, 1929. — [3]) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

lage; die Zufügung eines $6\,p_{1/2}$-Elektrons liefert in (LS)-Kopplung Terme aus der Gruppe $^{1,3}P, D, F$ mit den J-Werten:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a) für } p_{1/2} + {}^2D\text{:} & J = 2,\ 3;\ 1,\ 2, \\ \text{b) für } p_{3/2} + {}^2D\text{:} & J = 4,\ 3,\ 2,\ 1;\ 3,\ 2,\ 1,\ 0. \end{array}\right\} \quad (3)$$

Einzelne Terme der Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ waren im Hg I^b-Spektrum aufgetreten, und zwar $^3P_2$[1]), $^1P_1^0$, $^3P_1^0$ und $^3D_1^0$, die wegen ihrer Energiewerte und ihrer unterschiedlichen Schärfe recht gut nach der (LS)-Kopplung beschrieben werden konnten. Deshalb glauben wir guten Grund zu haben, auch die Terme aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ im Tl^+ („Tl II^{b}“) als ein (LS)-Multiplett anzusehen, das „verkehrte“ Termlage hat. In Analogie zum Hg I^b kann für die Zuordnung der Einzelterme $^{1,3}P^0$, D^0, F^0 zu den Grenzen $^2D_{3/2}$ bzw. $^2D_{5/2}$ das Schema von Hund[2]) angenommen werden:

$$\left.\begin{array}{llllll} {}^2D_{3/2}\text{:} & {}^3P_0 & {}^3P_1 & {}^3D_1 & {}^3D_2 & {}^3F_2 \quad {}^3F_3 \\ {}^2D_{5/2}\text{:} & {}^1P_1 & {}^3P_2 & {}^1D_2 & {}^3D_3 & {}^1F_3 \quad {}^3F_4 \end{array}\right\} \quad (4)$$

Bei unserer Absorption findet noch eine Auswahl dahingehend statt, daß — wie in Tl I^b — das liegenbleibende $6\,p$-Elektron lediglich im Zustand $6\,p_{1/2}$ auftritt, da $6\,p_{3/2}$ thermisch bei den angewandten Versuchsbedingungen zu selten erreicht wird. Es sind dadurch nur vier Terme [von den zwölf möglichen (siehe (3)] als Seriengrenzen unserer Absorptionslinien zu erwarten, von denen zwei ($J = 2$ und 3) zu $^2D_{5/2}$, die beiden anderen ($J = 1$ und 2) zur höheren Gruppe mit $^2D_{3/2}$ als Rumpf gehören.

Ein Versuch, die Terme aus (4) zu benennen, die bei Mitwirkung von (jj)-Kopplung als $6\,p_{1/2}$ (im Gegensatz zu $6\,p_{3/2}$) aufgefaßt werden können, liefert:

$$\left.\begin{array}{l} (5\,d)^9\,{}^2D_{5/2} + 6\,p_{1/2} - {}^3P_2 \text{ und } {}^1F_3 \\ (5\,d)^9\,{}^2D_{3/2} + 6\,p_{1/2} - {}^3P_1 \text{ (oder } {}^3D_1\text{) und } {}^3F_2 \end{array}\right\} \quad (5)$$

bei Annahme von verkehrter Lage der Singulett-Tripletterme, als Präzisierung von (4). Diese vier Terme sind also die Grenzen der in Tl I^c zu erwartenden Absorptionsserien, deren Lage oben zu 155000 bis 188500 cm^{-1} (bezogen auf den Grundzustand des Tl) abgeschätzt wurde.

Anregungsschema. Zu den Termen $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p_{1/2}$ addiert sich in der Absorption, welche die $(5\,d)^{10}$-Schale erfaßte, ein $m\,p$- oder $m\,f$-Elektron. Wir betrachten zunächst den Übergang $5\,d \to m\,p$.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **6**, 47, 1930; T. Takamine u. T. Suga, Inst. Phys. and Chem. Research. Sci. Papers **13**, 1, 1930. — [2]) F. Hund, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1927. Fig. 34.

Die J-Zahlen der Terme, die so entstehen, sind aus (3a) ableitbar nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{aligned} 2 \text{ und } 3 + mp_{1/2,\,3/2} \to J &= {}^3/_2,\ {}^5/_2;\ \ {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2, \\ &= {}^5/_2,\ {}^7/_2;\ \ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2,\ {}^9/_2; \\ 1 \text{ und } 2 + mp_{1/2,\,3/2} \to J &= {}^1/_2,\ {}^3/_2;\ \ {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2, \\ &= {}^3/_2,\ {}^5/_2;\ \ {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Optische Kombination vom Grundzustand ${}^2P^0_{1/2}$ erfolgt zu den Termen mit J-Werten ${}^1/_2$ und ${}^3/_2$; also vier Linien $(J = {}^1/_2) \to (J = {}^1/_2)$ und sieben Linien $(J = {}^1/_2) \to (J = {}^3/_2)$ sind möglich. Die Angaben von (LS)-Werten zu den Termen mit $m > 7$ in mp ist nicht möglich, weil diese Terme eine vorwiegende (jj)-Kopplung besitzen. Lediglich für $m = 6$, die niedrigste Gruppe angeregter Tl I^e-Terme, könnte man daran denken, (LS)-Symbole zu verwenden.

In der tiefsten Gruppe ist das Pauli-Verbot wirksam, da ein neues äquivalentes Elektron zu dem vorhandenen 6 $p_{1/2}$ aus 5 $d_{3/2}$ gebildet werden konnte. Zwei beliebige $p_{1/2}$-Elektronen können zu ${}^3P_0$ und ${}^3D_1$ zusammentreten, für gleiches m fällt bei $(p_{1/2})^2$ der Term ${}^3D_1$ aus. Bei uns fallen also die Terme aus, die aus $(5\,d)^9\,{}^2D_{3/2,\,5/2} + (6\,p_{1/2})^2\,{}^3D_1$ gebildet werden. In (jj)-Kopplung sind das:

$${}^2D_{3/2,\,5/2} + {}^3D_1 \to J = {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2;\ \ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ {}^7/_2.$$

Bei dieser Gruppe sind drei Terme (mit $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$), die wir oben als durch Absorption erreichbare Terme mitgezählt haben. Es bleiben also von der niedrigsten Gruppe acht Terme (drei mit $J = {}^1/_2$ und fünf mit $J = {}^3/_2$) übrig, die Absorptionslinien erzeugen können, für jedes höhere mp $(m > 7)$ in $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp$ sind elf Absorptionslinien zu erwarten.

Der Abschätzung nach haben wir auf den Aufnahmen gerade die Terme der niedrigsten Gruppe erfaßt. Die Terme dieser Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ sind auch ableitbar, indem man zunächst $(6\,p)^2$ zusammenfaßt und ein d-Elektron [für $(5\,d)^9$] hinzufügt,

$$(6\,p)^2 + d \to {}^3P_{0,\,1,\,2};\ {}^1D_2;\ {}^1S_0 + d_{3/2,\,5/2} = {}^{4,\,2}P, D, F;\ {}^2S, P, D, F, G;\ {}^2D.$$

Von diesen Termen fehlt ein Teil in der Absorption, da das unveränderte 6 p-Elektron nur in $J = {}^1/_2$ auftritt. Es sind nur die Terme aus $(6\,p)^2$ für $(6\,p_{1/2}\ 6\,p_{1/2})$ und $(6\,p_{1/2}\ 6\,p_{3/2})$ erreichbar. Nach den Ableitungen in Tl I^b fallen dadurch die Terme $(6\,p)^2$, ${}^3P_2$ und ${}^1S_0$ fort. Es bleiben übrig:

$$(6\,p)^2 + d \to {}^3P_{0,1} \text{ und } {}^1D_2 \ + D_{3/2,\,3/2}.$$

Die Einzelzuordnung von (LS)-Multiplettermen zu diesem Teil der Gruppe $(6\,p)^2$ ist nicht durchführbar, bevor die relative Lage der Terme

bekannt ist. Diese Terme setzen sich zusammen aus $(6\,p)^2$, das ein normales Multiplett bildet, und $(5\,d)^9$, dessen Terme ${}^2D_{5/2,\,3/2}$ ein verkehrtes Dublett bedeuten, so daß nicht abzusehen ist, ob die Terme aus der Gesamtkonfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ in ein verkehrtes oder ein regelrechtes (oder partiellverkehrtes) Multiplett aufspalten.

Wir zählen deshalb die aus $({}^3P_{0,1};\,{}^1D_2) + {}^2D$ entstehenden Terme lediglich nach den resultierenden J-Werten ab:

$$
{}^2D_{5/2,\,3/2} + \begin{cases} {}^3P_0 \to J = {}^5/_2,\ {}^3/_2, \\ {}^3P_1 \to J = {}^7/_2,\ {}^5/_2,\ {}^3/_2;\quad {}^5/_2,\ {}^3/_2,\ {}^1/_2, \\ {}^1D_2 \to J = {}^9/_2,\ {}^7/_2,\ {}^5/_2,\ {}^3/_2,\ {}^1/_2;\quad {}^7/_2,\ {}^5/_2,\ {}^3/_2,\ {}^1/_2. \end{cases}
$$

Für die optische Kombination mit dem ${}^2P^0_{1/2}$ Grundterm des Tl sind von den genannten Termen nur die mit Quantenzahlen $J = {}^1/_2$ und ${}^3/_2$ ($\Delta J = 0, 1$) erlaubt, also acht Linien.

Man erhält also das gleiche Ergebnis für die Zahl der Absorptionslinien aus dem Verfahren, zuerst die Grenzterme $(5\,d)^9\,(6\,s)\,6\,p_{1/2}$ zu bilden, zu diesen $m\,p$ hinzuzufügen und schließlich das Pauli-Prinzip anzuwenden, wie aus der letzten Bestimmungsart, zuerst das Pauli-Prinzip für $(6\,p)^2$ anzusetzen, dann $(6\,p_{3/2})^2$ auszuschließen und endlich $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ hinzuzufügen.

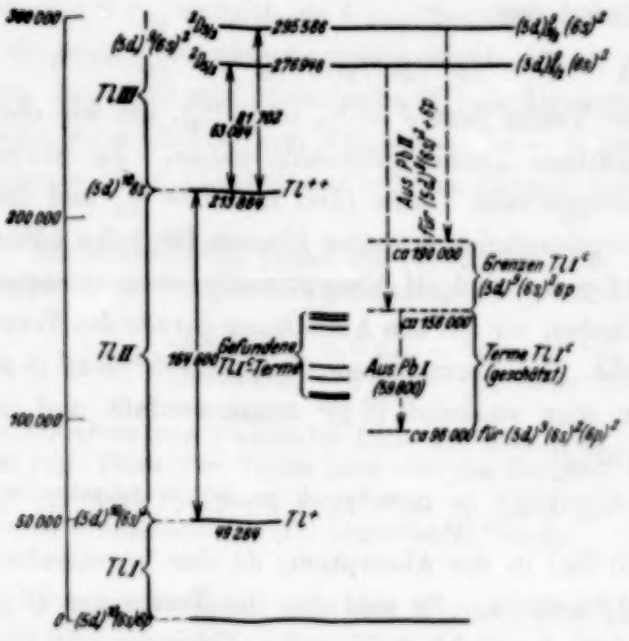


Fig. 2. Lage der Terme des Tl I^c und seiner Grenzen nach der Abschätzung aus „benachbarten" Spektren.

Die Terme, die aus dem Übergang

$$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,m\,f$$

entstehen, wollen wir hier nicht betrachten, weil sie vermutlich sehr viel weniger intensive Linien ergeben. Dies wird aus der Analogie zum Hg I^b-Spektrum geschlossen, wo die Übergänge $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,f$ ganz beträchtlich weniger intensiv (mehr als eine Zehnerpotenz) auftraten als die Linien aus $(5\,d)^{10}\,(6\,s) \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$.

Diffusität der Terme. Die Beobachtung ergab, daß die im Gebiet 1000 bis 600 Å auftretenden Absorptionslinien von sehr verschiedener Schärfe sind: zwei sind sehr scharf, die übrigen breit und verwaschen. Als Deutung für dies Verhalten ist wie beim Tl I^b-Spektrum die unterschiedliche Lebensdauer der angeregten Terme anzunehmen, die durch die Möglichkeit eines Zerfalls in ein Ion und ein Elektron bedingt wird.

Infolge der Lage der I^c-Terme über den Grenzen sowohl des Tl I als auch des Tl I^b-Spektrums ist an einen Zerfall in die Kontinua über diesen beiden Seriengrenzen zu denken. Da die I^b-Grenzen nur um 2 bis 8 Volt niedriger liegen als die beobachteten I^c-Terme, die Tl I-Grenze dagegen um 9 bis 14 Volt niedriger, wäre aus rein energetischen Gründen der Zerfall in das I^b-Kontinuum bevorzugt; denn mit wachsender Höhe über der Seriengrenze nimmt meistens die Intensität des Kontinuums ab, die für die Zerfallsgeschwindigkeit einen Faktor bildet.

Dieser Zerfall würde nach dem Schema erfolgen:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp \rightarrow (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + \text{Elektron}.$$

Da die beobachtete Diffusität der I^c-Terme keine monotone Funktion ihrer energetischen Lage über den I^b-Grenzen ist, müssen noch besondere Auswahlregeln aus den Symmetriebedingungen für die Diffusität maßgebend sein. Diese Symmetrieeigenschaften sind nach Shenstone[1]) die Quantenzahlen L, S, J und die Spiegelungseigenschaft „gerade" (bzw. „ungerade"), derart, daß Terme jenseits einer Grenze dann zerfallen, wenn zu dieser Grenze Serien diskreter Terme von gleicher Symmetrie konvergieren. Wir untersuchen deshalb die Eigenschaften der Serien, die zu den Tl I^b-Grenzen $(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$ laufen:

$$\left.\begin{array}{ll}
\text{I.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + ms \rightarrow \text{„ungerade" Terme } m\,{}^{2,4}P^0, \\
\text{II.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + mp \rightarrow \text{„gerade" Terme } m\,{}^{2,4}S,\ m\,{}^{2,4}P,\ m\,{}^{2,4}D, \\
\text{III.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + md \rightarrow \text{„ungerade" Terme } m\,{}^{2,4}P^0,\ mD^0 \text{ und } mF^0, \\
\text{IV.} & (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + mf \rightarrow \text{„gerade" Terme } m\,{}^{2,4}D,\ mF,\ mG.
\end{array}\right\} \quad (7)$$

Andererseits sind sämtliche durch Absorption in Tl I^c erreichbaren Terme gerade Terme:

$$5\,d^9\,(6\,s)^2\,6\,p + mp \rightarrow {}^{2,4}S,\ P,\ D,\ F$$

oder

$$5\,d^9\,(6\,s)^2\,6\,p + mf \rightarrow {}^{2,4}S,\ P,\ D,\ F.$$

---

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

Zu allen diesen „geraden" Serien in Tl I^c sind „gerade" Serien mit gleichen L-Werten (und gleicher Multiplizität) aufzufinden, die nach (7) zu den dicht unter den Termen liegenden Tl I^b-Grenzen konvergieren. Für die unterschiedliche Diffusität der Terme des Tl I^c ist also auf diesem Wege keine Ursache in einer Verschiedenheit der Symmetriezahlen aufzuweisen.

Es scheint demnach eine „Autoionisation" durch Zerfall ins I^b-Kontinuum überhaupt nicht häufig stattzufinden — jedenfalls scheint sie nicht die Diffusität der I^c-Terme zu beherrschen. Wir müssen deshalb die Bedingungen untersuchen, die einen Zerfall ins Kontinuum der entfernteren Seriengrenze (Tl I) ermöglichen nach:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp \rightarrow (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + \text{Elektron}.$$

Zur Grenze $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ ($^1S_0$ Grundterm des Tl^+) laufen die Serien:

$$\left.\begin{array}{rl} \text{I.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + ms \text{ — „gerade" } m\,^2S\text{-Terme,} \\ \text{II.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + mp \text{ — „ungerade" } m\,^2P^0\text{-Terme,} \\ \text{III.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + md \text{ — „gerade" } m\,^2D\text{-Terme,} \\ \text{IV.} & (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + mf \text{ — „ungerade" } m\,^2F^0\text{-Terme.} \end{array}\right\} \quad (8)$$

Die in Absorption in Tl I^c erreichbaren „geraden" Terme finden also nur „gerade" mS- und mD-Terme unterhalb der Seriengrenze vor. Lediglich mS- und mD-Terme des Tl I^c können also in dies Kontinuum zerfallen und diffus werden, die mP- und mF-Terme sind beträchtlich stabiler und bleiben scharf, weil lediglich mP^0- und mF^0-Terme zur Grenze $^1S_0$ konvergieren.

Nach dem Auftreten relativ scharfer Linien in unserem Gebiet scheinen die Tl I^c-Terme mit Vorzug in den Grundzustand des Tl-Ions zu zerfallen, viel weniger schnell in den energetisch näher gelegenen, angeregten Term des Ions. Aus dem Vergleich der Zerfallsmöglichkeiten:

$$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,mp \begin{cases} \rightarrow (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 + \text{Elektron} \\ \rightarrow (5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p + \text{Elektron} \end{cases}$$

sind die Elementarprozesse beider Umlagerungen erkennbar: Bei der Bildung von $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ Tl^+ wird das mp- (oder $6\,p$)-Elektron abdissoziiert und das diesem benachbarte $6\,p$- (oder mp)-Elektron fällt in die $5\,d$-Schale zurück. Bei der Bildung von $(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$ müßte hingegen mit der Abtrennung des mp-Elektrons ein $6\,s$-Elektron [der abgeschlossenen $(6\,s)^2$-Schale] in die $5\,d$-Schale übergehen, während $6\,p$ unverändert bleibt; hierbei können auch die Bewegungen von $6\,s$ und mp vertauscht angenommen werden. Es ist plausibel, daß die Kopplung zwischen $6\,s$ und mp viel geringer ist als zwischen $6\,p$ und mp, daß also ein Simultansprung unter

Bildung von $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ häufiger auftreten kann als ein solcher, der zu $(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$ führt.

Dieses Verhalten, das aus den beobachteten Termschärfen abgeleitet werden kann, wird auffallend bei einem Vergleich mit dem Hg I^b-Spektrum. Dort findet mit Sicherheit der Zerfall $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp \rightarrow (5\,d)^{10}\,6\,s$ + Elektron statt; ein anderer ist energetisch nicht möglich. Die Kopplung zwischen $6\,s$ aus $(6\,s)^2$ und mp ist also hinreichend stark zum Zerfall durch Autoionisation. Allerdings ist bei Hg I^b der energetische Bereich für die diffusen Terme über der Ionisierungsgrenze geringer als in Tl I^c.

Es geht aus der Verschiedenheit der Diffusität ferner hervor, daß die I^c-Terme der Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,(6\,p)^2$ noch recht gut die Eigenschaften L (nach LS-Kopplung) zeigen, denn für die reinen J-Zahlen der Terme wäre keine Verschiedenheit der Zerfallsgeschwindigkeit in das Kontinuum des Tl I (oder Tl I^b) ableitbar.

Anhang: Beziehung des Tl I^c*-Spektrums zu den Termen aus der „ultraweichen" Röntgenstrahlung.*

Das Absorptionsspektrum des Tl-Dampfes ist in dieser Untersuchung experimentell soweit verfolgt worden, daß gerade der *Anschluß von den neuen Termen zu den von Siegbahn und Magnusson*[1]) *soeben aus den „ultraweichen" Röntgenspektren aufgefundenen Termen hergestellt wird.*

Die Festlegung der Terme der O-Schale des Tl-Metalls wurde dort so ausgeführt, daß die Energiewerte der Linien $N - O$ von dem Werte des N_{VI}-Niveaus subtrahiert wurden. Der Absolutwert des N_{VI}-Niveaus seinerseits wurde aus dem Anschluß der $(N - M)$-Übergänge an eine Kante des Röntgenabsorptionsspektrums gewonnen. Es geht also in die Berechnung der Energie der O-Terme die gesamte Unsicherheit ΔE ein, die in der Vermessung des viel höheren Energiebetrages der kurzwelligen Kante besteht.

Nach Siegbahn und Magnusson[1]) haben die Tl-Linien die Energiewerte:

	ν/R	cm^{-1}	Optische Bezeichnung
$N_{VI} - O_V$	8,062	884 720	$4\,f_{5/2} - 5\,d_{5/2}$
$N_{VI} - O_{IV}$	7,901	867 000	$4\,f_{5/2} - 5\,d_{3/2}$
$N_{VII} - O_V$	7,740	849 330	$4\,f_{7/2} - 5\,d_{5/2}$

Diese Differenzen werden an den Absolutwert für das N_{IV}-Niveau von $\nu/R = 8{,}70$ angeschlossen; für den Wert dieses Terms hatte Coster[2])

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **89**, 559, 1934. — [2]) D. Coster, Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, S. 2058ff.

den Betrag $\nu/R = 10{,}0$ aufgefunden. Wir stellen die Werte, die Siegbahn und Magnusson aus dem Anschluß an $\nu/R = 8{,}70$ ableiten, denen gegenüber, die unter Benutzung von Costers $\nu/R = 10{,}0$ folgen:

	ν/k Siegbahn	ν/R Coster
N_{VI}	[8,70]	[10,00]
N_{VII}	8,38	9,68
O_{IV}	0,81	2,11
O_V	0,65	1,95

		Nach Siegbahn cm^{-1}	Nach Coster cm^{-1}
O_{IV}	$(5d)^9_{3/2}$	88 890	231 550
O_V	$(5d)^9_{3/2}$	71 330	213 990
$\Delta\nu$		17 560	

Diese Termwerte bedeuten die Energiebeträge, die erforderlich sind, um ein Elektron aus der $(5d)^{10}$-Schale in den Zustand eines „Leitungselektrons" im Tl-Metall überzuführen, wobei das eine Mal eine $(5d)^9_{3/2}$-, das andere Mal eine $(5d)^9_{5/2}$-Schale zurückbleibt.

Es ist nun von Interesse, einen Vergleich dieser Zahlen mit den Werten durchzuführen, die sich für die Überführung eines Elektrons von den gleichen Stellen der $(5d)^{10}$-Schale nach den optischen Niveaus des gasförmigen Atoms ergeben, denn die Zustände erlaubter kinetischer Energie im Kristallgitter entsprechen nach der Sommerfeldschen Theorie der Metalle angenähert den ersten freien Quantenbahnen über der Atom-Oberfläche im Gaszustand.

Die Ionisierungsgrenzen für die Ablösung eines $5d$-Elektrons aus dem neutralen Atom berechneten wir zu 155700 bis 188400 cm^{-1}, also zu 80000 bis 100000 cm^{-1} höher als die Werte, die Siegbahn und Magnusson angeben. Die Ionisierung des Atoms entspricht aber auch nicht dem Auftreten der Röntgenabsorptionskante, denn in dieser wird das Elektron aus tieferer Schale nicht ins Unendliche, sondern ins Niveau der Leitungselektronen befördert. Die ersten Linien fanden wir für den Übergang $5d_{5/2} \rightarrow 6p$ im Atom bei 113000 und 113500 cm^{-1}, und dieser Wert ist mit 88890 bzw. 71330 cm^{-1} im festen Metall zu vergleichen.

Die Diskrepanz von 24000 cm^{-1} kann reell sein, sie wäre dann ein Maß für die Verschiedenheit, welche die freien Elektronenbahnen im Atom und die Zustände im Metall aufweisen. Die Beobachtungsgenauigkeit der Röntgenterme reicht aber nicht hin, um diese Differenz zu sichern. In dem als Bezugsniveau verwendeten N_{VI}-Term von Siegbahn brauchte nur ein Fehler von $0{,}22\ \nu/R$ enthalten zu sein, um die Differenz zum Verschwinden zu bringen. Dann würde $N_{VI} = 8{,}92\ \nu/R$ — gegenüber dem Wert 8,70 von Siegbahn und dem Wert 10,0 von Coster — betragen.

Die Aufspaltung der Niveaus $^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ in $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ des Tl^{++} beträgt 18618 cm^{-1}; die entsprechenden Niveaus $O_{IV} - O_V$ sind 17560 cm^{-1} voneinander getrennt. Daß die Anregung $(5\,d)^{10}\,6\,s \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2$ in Tl III Energiewerte $\Delta\,\nu = 63084$ bzw. 81702 cm^{-1} erfordert gegenüber $O_V = 71330$ und $O_{VI} = 88890\ cm^{-1}$, ist eine nahe Übereinstimmung, die vielleicht auf Zufall beruht. Denn die freien, zweifach positiv geladenen Ionen weisen wohl ein stark von den Metallionen im Gitter abweichendes Feld auf, auch wenn im Tl-Kristall zwei Elektronen als Leitungselektronen abgespalten sein sollten.

Die Genauigkeit der Werte, die für einen solchen Vergleich der Atome und der festen Metalle nötig ist, kann kaum aus kurzwelligen Röntgenspektren gewonnen werden. Es wurden deshalb Versuche eingeleitet, um die Absorptionsspektren der Metalle, die den I^b- bzw. I^c-Spektren der Atome entsprechen, direkt aufzunehmen.

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem durchgeführt; wir sind dafür Herrn Geh.-Rat Haber und Herrn Prof. G. Jander zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Bodenstein danken wir für die Ermöglichung der Beendung dieser Arbeit. Herr Präsident Paschen förderte uns durch sein stetiges Interesse. Der Linde-Gesellschaft danken wir für die Überlassung des reinen Heliums.

Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot.

Von **Wilhelm Woltersdorff** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1934.)

Inhaltszusammenfassung.

Im Anschluß an eine Arbeit von H. Murmann[1]), der die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für den Wellenbereich von 25 bis 100 μ untersucht und dabei Übereinstimmung mit der aus der Maxwellschen Theorie abgeleiteten Beziehung $D = \left(1 + \frac{2\pi}{c}\sigma d\right)^{-2}$ gefunden hat, wurden in dieser Arbeit im gleichen Spektralgebiet Messungen des Reflexionsvermögens dünner Metallschichten vorgenommen, um zu klären, ob auch in bezug auf das Reflexionsvermögen der theoretisch erwartete Sachverhalt durch das Experiment bestätigt wird. Für R gilt in diesem Fall die Beziehung $R = \left(1 + \frac{c}{2\pi\sigma d}\right)^{-2}$. (Es ist d Schichtdicke, σ spezifische elektrische Leitfähigkeit, c Lichtgeschwindigkeit in Volt.) R und D sind also für die Metalle bei genügend dünner Schicht im langwelligen Ultrarot unabhängig von der Wellenlänge und quantitativ errechenbar aus dem Produkt aus elektrischer Leitfähigkeit und Schichtdicke. Dasselbe gilt auch für das Absorptionsvermögen $A = 1 - D - R$. Für A ergibt sich ein Maximum von 50% bei einer für jedes Metall charakteristischen Dicke. Aus den Formeln für R und D folgt $\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1$. Das Experiment bestätigt die Forderungen der Theorie, soweit die Untersuchungen sich auf Metalle mit ausgesprochen guter Leitfähigkeit (Ag, Al, Au) beziehen und die verwendeten Schichtdicken oberhalb einer vom Material abhängigen Grenzdicke liegen.

Die auftretenden Abweichungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1. Anomalie der „dünnsten Schichten", 2. Anomalie der „schlechten Leiter". Es wird versucht, beide Arten der beobachteten Abweichungen aus der Existenz einer Dielektrizitätskonstanten ε der Metalle zu erklären. Dabei werden für ε einige Werte in der Größenordnung 500 bis 1000 angegeben.

Undurchsichtige Al- und Sn-Schichten erweisen sich im ganzen ultraroten Spektralbereich als gutes Spiegelmaterial.

1. Theoretische Abhängigkeit des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit von der Schichtdicke und den optischen Konstanten. Durch M. Czerny

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929.

und R. B. Barnes[1]) war der Verlauf des Reflexionsvermögens einer absorbierenden Substanz mit der Schichtdicke d bei bekannten n und k aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet worden. Es ergab sich dabei die Beziehung

$$R = \frac{(e^{\beta} - e^{-\beta})^2 + 4\sin^2\alpha}{(e^{\beta} - R_\infty e^{-\beta})^2 + 4 R_\infty \sin^2(\alpha + \psi)} \cdot R_\infty,$$

wobei

$$R_\infty = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}; \quad \alpha = \frac{2\pi n d}{\lambda}; \quad \beta = \frac{2\pi k d}{\lambda}; \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1};$$

λ Wellenlänge in Luft. Diese Formel hat als Voraussetzung eine planparallele Schicht des betrachteten Materials, eine senkrecht einfallende ebene Welle und die Annahme, daß das umgebende Medium die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1$ besitzt. Für Metalle lassen sich im langwelligen Ultrarot n und k, wie P. Drude aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet hat, angeben durch:

$$n^2 = \tfrac{1}{2}\left(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} + \varepsilon\right); \quad k^2 = \tfrac{1}{2}\left(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon\right).$$

Dabei ist σ die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit der Metalle, ε ihre Dielektrizitätskonstante und τ die Schwingungsdauer der eingestrahlten Welle. ε ist nach P. Drude und M. Planck im ultraroten Spektralgebiet infolge der großen Werte von σ gegenüber $\sigma\tau$ zu vernachlässigen, wenigstens bei Wellenlängen $\lambda > 4\,\mu$, wie E. Hagen und H. Rubens durch ihre Messungen bestätigt haben. Daraus ergibt sich die bekannte Beziehung $n = k = \sqrt{\sigma\tau}$. M. Czerny und R. B. Barnes haben dieses Resultat in ihre Formel eingeführt und für einige Metalle das Reflexionsvermögen bei 25 und 50 μ in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet. Ebenso haben sie mit diesen Werten die Durchlässigkeit auf Grund einer Formel berechnet, die von L. Kellner und M. Czerny[2]) schon früher unter denselben Voraussetzungen und mit demselben Gültigkeitsbereich wie die obige Reflexionsformel angegeben war. Wie aus den von ihnen angegebenen Ergebnissen[3]) zu entnehmen ist, tritt für alle Metalle die maximale Reflexion schon bei

---

[1]) M. Czerny und R. B. Barnes, Phys. Rev. **38**, 338, 1931. — [2]) L. Kellner, geb. Sperling, ZS. f. Phys. **56**, 215, 1929; M. Czerny, ebenda **65**, 600, 1930. — [3]) Die dort in Fig. 4 mit E bezeichnete Reflexionskurve ist infolge von Rechenfehlern falsch. Die dazu in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte müssen in folgender Weise korrigiert werden:

$n = k = 10.$

d	R	d	R	d	R
0,0398	11,1	0,1594	45,0	0,637	78,0
0,0797	25,2	0,318	63,9	0,797	81,2

Schichtdicken ein, die noch weit kleiner als die benutzten Wellenlängen sind. Da aber bei meinen Betrachtungen nur der Anstieg der Reflexionskurve von 0 bis zum maximalen Betrag interessiert, ist es erlaubt, in der von M. Czerny und R. B. Barnes angegebenen Formel die Größen e^{β} und $\sin\alpha$ in Reihen zu entwickeln. Ihr Argument $2\pi n\frac{d}{\lambda}$ ist bei den bestehenden Größenbeziehungen zwischen n, d und λ kleiner als 1, selbst in dem ungünstigen Fall, der etwa durch eine Silberschicht nahezu maximaler Reflexion (siehe Tabelle 1 bei Czerny und Barnes) dargestellt wird. Aus rechentechnischen Gründen empfiehlt es sich, nicht bei der oben gegebenen Endformel diese Operation anzufangen, sondern in einem früheren Stadium der Ableitung anzusetzen, und zwar bei der Beziehung, die M. Czerny und R. B. Barnes in ihrer Arbeit mit 3 bezeichnen. Die Rechnung sei zunächst ganz allgemein für jede Substanz bis zur zweiten Potenz der Reihenentwicklung angegeben. Die Ausgangsformel lautet:

$$R=\frac{(e^{2\beta}+e^{-2\beta}-2\cos 2\alpha)\,([1-n^2+k^2]^2+4n^2k^2)}{e^{2\beta}[(1+n)^2+k^2]^2+e^{-2\beta}[(1-n)^2+k^2]^2-2\cos 2\alpha[(1-n^2-k^2)^2-4k^2]-2\sin 2\alpha[4k(1-n^2-k^2)]}. \quad \text{(a)}$$

Die Reihenentwicklung ergibt:

$$R=\frac{[(1-(n^2-k^2))^2+4n^2k^2]\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}{1+4nk\frac{\pi d}{\lambda}+(1+2(k^2-n^2)+(n^2+k^2)^2)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}. \quad \text{(b)}$$

Im langwelligen Ultrarot ist für Metalle $n=k=\sqrt{\sigma\tau}$. Daher wird aus dem Ausdruck (b) unter Berücksichtigung, daß $n^4=\sigma^2\tau^2\gg 1$ ist:

$$R=\frac{(1+4n^4)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}{1+4n^2\frac{\pi d}{\lambda}+(1+4n^4)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2} \quad \text{(c)}$$

$$=\frac{1}{\left(1+\frac{c}{2\pi d\sigma}\right)^2}. \quad \text{(d)}$$

Die Formel (d)[1]) gibt an, daß das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten unabhängig von der Wellenlänge ist und sich quantitativ aus dem

[1]) Führt man die Reihenentwicklung bis zur vierten Potenz durch, so erhält man die Formel

$$R=\frac{\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2(1+4n^4)}{1+4n^2\frac{\pi d}{\lambda}+(1+4n^4)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2+\frac{16}{3}n^2\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^3+\frac{4}{3}8n^4\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^4}.$$

Produkt $d\sigma$ berechnen läßt. Sie hat also genau dieselben Bestimmungsstücke wie die von H. Murmann angegebene Durchlässigkeitsformel

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi d\sigma}{c}\right)^2}. \tag{e}$$

R und D lassen sich durch einen sehr einfachen Ausdruck zueinander in Beziehung setzen. Es ist

$$\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1. \tag{e'}$$

Die Fig. 1 gibt den Verlauf von D und R wieder. Ihr Gültigkeitsbereich ist nach wachsenden $d\sigma$-Werten durch die Voraussetzung beschränkt, daß d so klein gegen λ ist, daß die Vernachlässigung der Glieder dritter oder vierter Ordnung im Nenner der Formeln (d) und (e) noch zu einer genügenden Näherung führt. Die ungünstigsten Fälle, die in dieser Hinsicht bei den Versuchen auftraten, gaben ein $\pi d/\lambda = 6 \cdot 10^{-2}$. Auch hierbei ist die Näherung noch hinreichend.

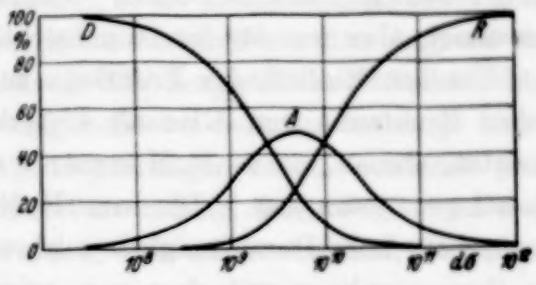


Fig. 1.
Theoretischer Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen R, Durchlässigkeit D, Absorptionsvermögen A und dem Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit σ und Schichtdicke d. Gültig für jedes Metall im langwelligen Ultrarot unabhängig von der Wellenlänge.

Wie die Fig. 1 zeigt, ergibt sich für das Absorptionsvermögen solcher dünnen Metallschichten $A = 1 - (D + R)$ der interessante Sachverhalt, daß sich bei einer für jedes Metall charakteristischen Dicke ein Maximum bemerkbar machen muß. Und zwar tritt dies unabhängig vom jeweils untersuchten Material gemäß der durch einfache Summation erhaltenen Beziehung

$$A = 2\sqrt{D\,R} = \frac{4\pi \frac{d\sigma}{c}}{\left(1 + \frac{2\pi d\sigma}{c}\right)^2}$$

für $D = R$ bei einem Wert

$$d\sigma = \frac{c}{2\pi} = 4{,}77 \cdot 10^{9}$$

ein. A erreicht immer den Betrag von 50% der einfallenden Strahlung. Diese Betrachtung gab Veranlassung, an ein und derselben Metallschicht außer der Reflexion auch die Durchlässigkeit zu messen.

2. Einfluß der Unterlage. Alle angegebenen Formeln für R und D sind auf Grund der Annahme einer frei in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1$ befindlichen Metallschicht abgeleitet. Der Einfluß einer etwaigen Unterlage mit einer von 1 verschiedenen Dielektrizitätskonstanten ist nicht berücksichtigt worden. Führt man eine solche ein und nennt ihre optischen Konstanten n_2 und k_2, so läßt sich durch dieselben Rechenoperationen, die zu der oben angegebenen Formel für R führen, zeigen, daß für den Fall der Existenz einer undurchsichtigen Unterlage das Reflexionsvermögen sich schreiben läßt:

$$R = \frac{(n_2-1)^2+k_2^2+2\pi\frac{d}{\lambda}\cdot 2\left[2n^2(n_2-1)+k_2\right]+\left(2\pi\frac{d}{\lambda}\right)^2\left[n_2^2+(2n^2-k_2)^2\right]+\cdots}{(n_2+1)^2+k_2^2+2\pi\frac{d}{\lambda}\cdot 2\left[2n^2(n_2+1)+k_2\right]+\left(2\pi\frac{d}{\lambda}\right)^2\left[n_2^2+(2n^2+k_2)^2\right]+\cdots}. \quad \text{(f)}$$

H. Murmann[1]) und G. Bauer[2]) haben dieses Problem ebenfalls durchgerechnet, aber nur für eine durchsichtige Unterlage.

Um den Einfluß der Unterlage zu vermeiden, wurde nach anfänglicher Benutzung von Glas als Unterlage Zaponlack als Trägermaterial benutzt, ebenso wie es H. Murmann schon bei seinen Durchlässigkeitsmessungen getan hat. Die von H. Murmann und M. Czerny schon angegebene hohe Durchlässigkeit solcher Lackschichten von nahezu 100% im Zusammenhang mit dem von mir gemessenen geringen Reflexionsvermögen, welches zwischen 20 und 90 μ 0,5 bis 1% beträgt, deutet darauf hin, daß in diesem Spektralbereich die Anzahl der optischen Resonatoren der Zaponlackschicht genügend klein ist, um diese gegenüber der Metallschicht vernachlässigen zu können.

3. Herstellung der Metallschichten. Die Metallschichten wurden durch thermische Verdampfung im Hochvakuum hergestellt. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einer gläsernen Grundplatte mit Durchführung für Heizstrom und Saugleitung und einer Glasglocke. Der Inhalt der Glasglocke betrug 8 Liter. Der Durchmesser der Glasplatte war 24 cm. Zum Evakuieren wurde eine dreistufige Leybold-Pumpe aus Stahl mit einer rotierenden Ölpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums benutzt. Zur Verstärkung der Saugwirkung der Pumpe während des Verdampfungsaktes war noch ein Ansatzrohr mit großem Querschnitt angebracht, welches mit Adsorptionskohle gefüllt war und vor dem Verdampfen mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Das so erzielte Vakuum reichte aus. Die Vakuumkontrolle geschah durch ein Entladungsrohr, dessen Elektrodenabstand 6 cm betrug.

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **80**, 161, 1933. — [2]) G. Bauer, Ann. d. Phys. **19**, 434, 1934.

Dieses wurde von einem Funkeninduktor beschickt, dessen Schlagweite auf 1 cm eingestellt war. Das Aussetzen der Entladung erfolgte ohne Schwierigkeiten und auch während des Verdampfungsprozesses war keine Verschlechterung des Vakuums festzustellen. Der Druck in der Apparatur kann mit 10^{-4} mm Hg angesetzt werden. Nach der Verdampfung blieb das Entladungsrohr noch etwa 1 bis 2 Minuten ohne jede Leuchterscheinung, wobei die Kohle nicht mehr gekühlt war. Vor der Kühlung der Kohle wurde die Leitung zur Quecksilberpumpe durch einen Hahn geschlossen. Die Metalle wurden auf einem Molybdänstreifen verdampft, der elektrisch geheizt wurde. Die Glasglocke wurde mit Fett auf die Grundplatte aufgesetzt. Es war sorgfältig darauf geachtet, daß das Fett beim Dichten nicht an der Innenseite der Kittfläche überstand. An einem Gestell wurden im allgemeinen vier bis sechs Objektträger zum Bedampfen hereingebracht, deren Abstand vom Verdampfungsöfchen 10 bis 16 cm betrug. Sie wurden so aufgehängt, daß ihre Normale durch den Molybdänstreifen ging, um eine gleichmäßige Bedampfung zu erzielen. Die hergestellten Metallschichten zeigten, wenn sie in dieser Weise ausgerichtet waren, für das Auge keinen sichtbaren Dickenunterschied. Als Objektträger kamen zunächst plane Glasplatten aus gutem Spiegelglas zur Verwendung, deren Größe im Durchschnitt 4×5 cm^2 war. Später wurden, wie schon erwähnt, Zaponlackschichten als Auffangfläche benutzt.

Es wurden dünne Zinn-, Gold-, Silber-, Aluminium-, Antimon-, Wismut- und Tellurschichten hergestellt. Normale Zinnschichten entstanden nur bei der Bedampfung von Glasunterlagen. Bei der Sublimation von Zinndampf auf Zaponlackschichten zeigte sich dagegen kein metallglänzender Niederschlag, sondern nur ein weißlicher Belag. Da es nicht gelang, diesen Belag restlos zu vermeiden, mußte auf die Untersuchung von Zinnspiegeln mit Lackunterlage verzichtet werden. Bei Antimon wurden interessante Kristallisationserscheinungen beobachtet. Besonders eindrucksvoll traten sie bei den auf Zaponlack gedampften Antimonschichten auf. Sie sind zum Teil schon von H. Murmann[1]) und M. Czerny und R. B. Barnes[2]) beobachtet und beschrieben. Ich konnte ebenso wie die beiden letzteren drei Kristallisationsphasen feststellen, die sich nacheinander ebenso wie dort zeigten.

4. Aufbau der Reststrahlenmeßanordnung. Die Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen wurden mit Kalkspatreststrahlen 7 μ, Flußspat- 21 und 32,8 μ, Steinsalz- 52 μ, Sylvin- 61 μ und Thalliumchloridreststrahlen

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929 — [2]) M. Czerny u. R. B. Barnes, Phys. Rev. **38**, 330, 1931.

91 μ durchgeführt (je drei Platten). Als Strahlungsquelle diente ein Auerstrumpf. Zur Unterbrechung der Strahlung fand eine Steinsalzklappe von 0,9 cm Dicke Verwendung, abgesehen von Messungen mit Kalkspatreststrahlen, wo eine Glasplatte zu diesem Zweck benutzt werden mußte. Das Meßinstrument war ein Mikroradiometer, das auf einer Juliusschen Aufhängung stand. Die Eintrittsöffnung für die Strahlung war durch eine Quarzplatte von 0,4 mm Dicke verschlossen, außer bei Reststrahlen von 7 und 21 μ, wo eine Sylvinplatte von 0,6 cm Dicke benutzt wurde. Die der Strahlung ausgesetzte Fläche der untersuchten Metallschicht mit Glasunterlage betrug $3 \times 3\,cm^2$. Der übrige Teil der Schicht wurde durch eine vorderseitig geschwärzte Blende abgedeckt. Es war dafür gesorgt, daß bei wiederholter Untersuchung derselben Schicht die Strahlung immer wieder die gleiche Fläche des Spiegels traf. Die Ebene, in der sich der jeweils untersuchte Spiegel bei der Messung befand, war durch die Blende festgelegt.

/ Bei der Benutzung einer Zaponlackhaut als Trägersubstanz wurde eine Umänderung der Justiervorrichtung für die Metallschichten notwendig. Diesen Metallfolien, die ja natürlich nicht eben genug waren, mußte, um eine korrekte Reflexionsmessung möglich zu machen, durch eine Justier- und Spannvorrichtung die notwendige Planheit gegeben werden. Außerdem war ihr Reflexionsvermögen mit dem des Stahlspiegels, der als Normalspiegel verwendet wurde, zu vergleichen. Es mußte also eine Wechselvorrichtung gebaut werden, die es gestattete, die Metallmembran und den Stahlspiegel abwechselnd in genau gleicher Lage in den Strahlengang einzuführen. Die Wechselvorrichtung bestand aus einer Messingplatte von 4 mm Dicke, 50 mm Breite und 140 mm Länge, die um eine zu ihr normale Achse in der Mitte der Platte drehbar war. Die eine Hälfte der Platte wurde von dem Stahlspiegel eingenommen, auf der anderen Hälfte war als Justiervorrichtung für die Membran ein Messingrohr von 2 mm Wandstärke und 31 mm Durchmesser befestigt. Der obere Rand des Messingrohres war optisch plan geschliffen und möglichst genau in eine Ebene mit der Oberfläche des Stahlspiegels einjustiert. Dieser obere Rand diente als Auflagefläche für die Metallmembran. Die Membranen selbst waren mit Pizein auf etwas größeren Trägerringen aufgekittet. Zur Reflexionsmessung wurden diese Trägerringe so auf der Wechselvorrichtung befestigt, daß die Membran mit leichter Spannung auf dem oberen Rand des einjustierten Messingrohres auflag. Daß diese Spannung in der Metallfolie durch Rißbildung oder durch grundsätzliche Strukturveränderungen derselben keine Einflüsse auf die Meßresultate ausgeübt hat, ist nicht gesondert untersucht worden. Dies kann aber aus der Reihenfolge und dem in sich

widerspruchsfreien Ergebnis der Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen geschlossen werden, wobei es wesentlich ist, daß bei den Durchlässigkeitsmessungen es nicht notwendig war, die Metallfolien einzuspannen. Jede untersuchte Schicht wurde zunächst über das ganze Spektrum durchgemessen, z. B. in der Durchlässigkeit, bevor ihr Reflexionsvermögen geprüft wurde bzw. umgekehrt. Zur Reflexionsmessung wurde von der Metallfolie nur das innere Gebiet bis kurz vor den Spannring ausgenutzt. Zur Ausblendung dieses Teiles war im Strahlengang im Abstand von 2 mm von der Metallfolie eine Pappblende angebracht, deren lichte Öffnung 28 mm betrug. Damit war auch der Stahlspiegel, wenn er sich im Strahlengang befand, in gleicher Weise abgeblendet. Daß etwa Strahlung, die auf die Pappblende fiel, von dieser reflektiert wurde und in dem Ausschlag des Mikroradiometers enthalten war, konnte bei dem geringen Reflexionsvermögen der Pappe in diesem Gebiet nicht erwartet werden. Die Messungen über falsche Strahlung weiter unten werden das noch näher beleuchten. Es ergaben sich bei den verschiedenen Reststrahlfrequenzen folgende Ausschläge: 21 μ: 180 mm, 32,8 μ: 20 mm, 52 μ: 15 mm, 61 μ: 14 mm, 91 μ: 9 mm. Für den Anteil der falschen, kurzwelligen Strahlung ergaben sich folgende Verhältnisse: bei 20 μ ließ eine Glasplatte $< 0{,}1\,\%$ Strahlung hindurch, bei den übrigen Reststrahlfrequenzen blieb die von falscher Strahlung herrührende Durchlässigkeit einer NaCl-Platte von 4 mm Dicke unter 1 %. Dann wurde untersucht, wieviel Prozent der Strahlung zur Messung gelangen, wenn anstatt einer Metallfolie nur eine Zaponlackhaut in den Strahlengang gebracht wird. Es ergab sich, daß im ganzen Gebiet zwischen 20 und 90 μ die Ausschläge nur 0,5 bis 1 % des am Stahlspiegel beobachteten Ausschlages betrugen. Die benutzte Zaponlackhaut hatte eine Dicke von ungefähr 100 mμ, um eine Größenordnung anzugeben. Bei allen Messungen wurden Zaponlackhäute benutzt, die in dem Dickenbereich von 100 bis 500 mμ lagen. Mit dem Ergebnis der eben angegebenen Messungen ist auch die Frage des störenden Einflusses der Pappblende erledigt.

Die Durchlässigkeitsmessungen wurden in der Weise vorgenommen, daß die Metallfolien mittels eines Schiebers dicht vor das Fenster des Mikroradiometers gebracht wurden. Die Öffnung des Verschlußfensters war kreisförmig und hatte einen Durchmesser von 3 cm, so daß diese Öffnung etwa dem Durchmesser der Pappblende entsprach. Es kam daher ungefähr dieselbe Fläche der Folie in den Strahlengang wie bei der Reflexionsmessung.

Die Anordnung der Reststrahlplatten war so getroffen, daß es bei Wellenlängenwechsel nicht erst nötig war, den Strahlengang neu zu justieren. Dadurch war es möglich, mehrere Metallschichten über das ganze Spektral-

gebiet an einem Abend durchzumessen. Der Aufbau war in ähnlicher Weise ausgeführt, wie ihn I. Strong[1]) angegeben hat. Der Einfallswinkel der Strahlung an der untersuchten Metallschicht betrug etwa 22°. Dieser Winkel ist noch genügend klein, um keine wesentlichen Abweichungen gegenüber den Verhältnissen bei senkrechter Inzidenz zu geben.

Als Normalspiegel wurde ein V 2 A-Stahlspiegel benutzt. Er war von der Firma B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz, hergestellt und erwies sich innerhalb der Meßfehler während der ganzen Dauer der Messungen von Ende Februar 1932 bis Anfang Dezember 1933 als konstant in bezug auf sein Reflexionsvermögen. Bei Beginn und am Ende der Messungen wurde er mit einem jeweils frisch versilberten Planspiegel verglichen. Der absolute Betrag des Reflexionsvermögens entsprach ganz dem, welches nach der Hagen-Rubensschen Beziehung aus der Leitfähigkeit, die gemessen war, errechnet werden konnte.

5. Untersuchung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Fig. 2 und 3 geben eine Auswahl der Resultate der optischen Messungen wieder. In ihnen sind die Ergebnisse der Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen an Metallschichten mit Zaponlackunterlage dargestellt[2]). R und D sind in den Diagrammen auf der Ordinate als Prozentsatz der auffallenden Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben, die auf der Abszisse im logarithmischen Maßstab aufgetragen wurde. Die Ungenauigkeit der angegebenen Reflexions- und Durchlässigkeitswerte beträgt etwa 1%, bei 90 μ gelegentlich auch 2%. Die Messungen wurden im allgemeinen an jeder Metallschicht zweimal an aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführt. Falls sich Umkristallisationen, wie bei Antimon, bemerkbar machten, wurde erst ernsthaft gemessen, wenn der Umkristallisationsprozeß sichtbar zum Stillstand gekommen war. Wie später noch erwähnt wird, ergab sich nur in zwei Fällen zwischen den Meßreihen an ein und derselben Metallschicht ein Unterschied.

Das Reflexionsvermögen der Metallschichten mit Glasunterlage zeigte deutlich den Einfluß des wellenlängenabhängigen Reflexionsvermögens des Glases, welches ebenfalls gemessen wurde. R zeigte zwischen 20 und 90 μ, wo es 21% betrug, ein Minimum in der Gegend von 35 μ mit $R = 14\%$.

[1]) I. Strong, Phys. Rev. **38**, 1818, 1931. — [2]) Es wurden hier nicht alle vorliegenden Messungen angegeben, um die Arbeit nicht zu sehr mit Figuren zu überlasten. Die getroffene Auswahl ist aber nicht nach „idealisierenden" Gesichtspunkten vorgenommen. Interessenten stehen die übrigen Meßkurven zur Einsicht zur Verfügung.

Dieser Gang für R fand sich auch bei den Metallspiegeln, soweit sie genügend durchsichtig waren.

Die Messungen an den Schichten mit Zaponlackunterlage erweisen, daß R sowohl wie D bei den untersuchten Metallen mit besonders guter Leitfähigkeit, wie Silber, Gold und Aluminium, oberhalb einer gewissen

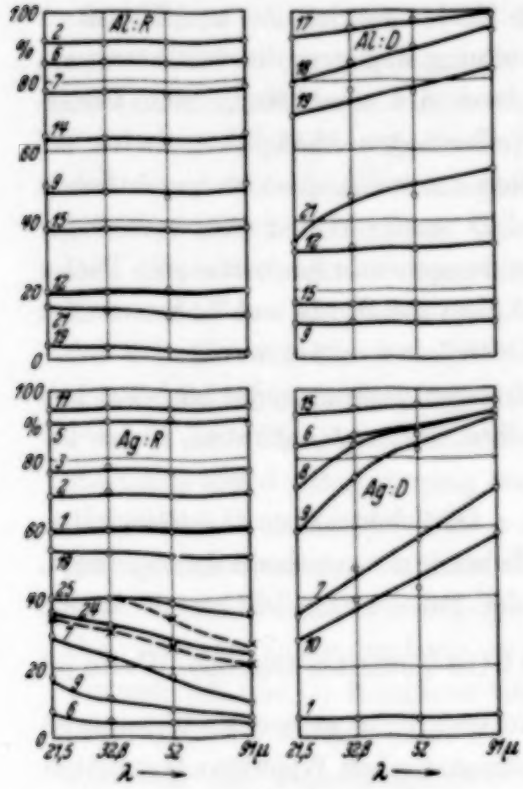


Fig. 2.
Experimentelle Reflexions- und Durchlässigkeitskurven von Metallschichten verschiedener Dicke bei guten Leitern.

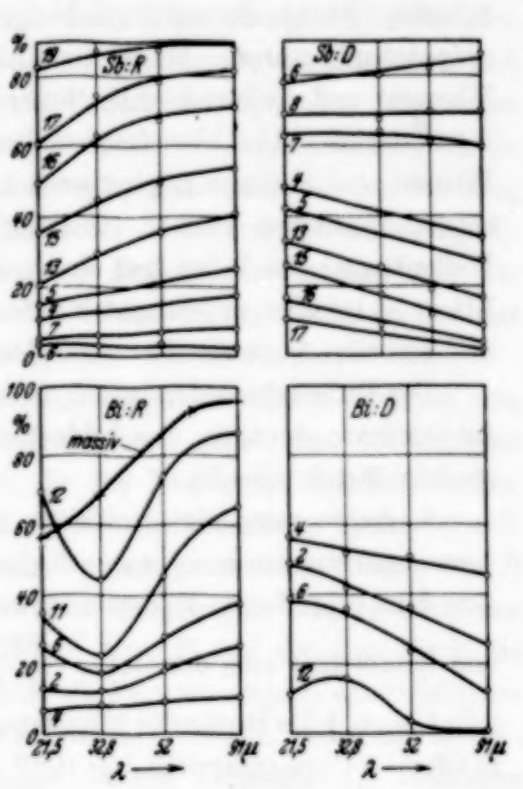


Fig. 3.
Experimentelle Reflexions- und Durchlässigkeitskurven von Metallschichten verschiedener Dicke bei schlechten Leitern [1]).

Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Herstellungsnummern der jeweiligen Metallschichten.

Schichtdicke unabhängig von der Wellenlänge gefunden wurden. Sie bestätigen also erfreulicherweise die Forderung der Theorie in dieser Hinsicht für einen beschränkten Dickenbereich sowohl für D als auch für R. Dieses Resultat scheint nach den Ergebnissen der Reflexionsmessungen, die an Schichten mit Glasunterlage ausgeführt sind, auch auf Zinn ausgedehnt werden zu können.

[1]) In Fig. 3 ist bei der Darstellung von Sb : D ein Fehler in der Bezeichnung der Abszisse unterlaufen. Die bei 43 bzw. 62 μ eingetragenen Meßpunkte gehören an die Stellen 32,8 bzw. 52 μ. Eine Verschiebung der gezeichneten Kurven ergibt sich daraus aber nicht.

Darüber hinaus finden sich zwei Arten von Abweichungen. Die eine trat bei den dünnsten Schichten aller Metalle außer Wismut auf. Es zeigt sich eine Wellenlängenabhängigkeit für R und D. R fiel mit wachsender Wellenlänge, D wurde im selben Sinne größer. Diese Art der Abweichung soll im folgenden *Anomalie der „dünnsten Schichten"* genannt werden. Wegen des störenden Einflusses des hohen Reflexionsvermögens der Glasunterlage konnte sie nur an Schichten gefunden werden, die auf Zaponlack aufgedampft waren. Die andere Abweichung dagegen, die bei Antimon-, Wismut- und Tellurschichten auftrat, fand sich unabhängig vom Unterlagematerial. Die hier festgestellte Wellenlängenabhängigkeit hatte bei Wismut und Antimon gegenüber der ersten Anomalie einen im wesentlichen entgegengesetzten Verlauf. R stieg und D wurde kleiner mit wachsender Wellenlänge. Bei Tellur trat eine noch weitergehende Anomalie ein. Dieser Effekt ist bei allen untersuchten Schichtdicken von Sb, Bi und Te beobachtet und soll als *Anomalie der „schlechten Leiter"* bezeichnet werden.

Der Unterschied der beiden Abweichungen gegeneinander ist besonders am Antimon deutlich, wo beide am selben Material auftraten (siehe besonders Fig. 8: Sb: D).

6. Bestimmung des Produktes $d\sigma$. Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden meistens nach einer Substitutionsmethode durchgeführt. Aus dem gefundenen Widerstandswert der Foliestreifen bestimmter Länge und Breite läßt sich $d\sigma = \frac{l \cdot 9 \cdot 10^{11}}{b \cdot W}$ in CGS-Einheiten angeben. Darin ist l die Länge, b die Breite des Metallstreifens und W der gemessene Widerstand in Ohm. 1 Ohm entspricht $^1/_9 \cdot 10^{-11}$ elektrostatischen Widerstandseinheiten im CGS-System. Die Einspannvorrichtung für die Foliestreifen bestand aus zwei Backenpaaren, wie sie schon von H. Murmann beschrieben sind[1]). Kontaktschwierigkeiten zwischen Folie und Backen traten nicht auf. Die erhaltenen Meßwerte waren durchaus reproduzierbar, wenn man die Backen nach der ersten Messung löste und sie dann zur zweiten Messung wieder anzog oder den Druck der Backen auf die Folie in gewissen Grenzen änderte. Von jeder Folie wurden verschiedene Streifen untersucht, die aus ihrer Mitte entnommen waren. Die dabei auftretenden Streuungen des Resultates betrugen 5 bis 10%. Sie sind entweder als reelle Dicken- oder Leitfähigkeitsschwankungen zu deuten, oder als Meßfehler infolge fehlerhafter Messung der Breite und Länge der Streifen. Bei den weiter unten näher behandelten „dünnsten Schichten" waren diese Fehler größer und betrugen 20 bis 100%. Widerstandsänderungen an ein und derselben Folie

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 760, 1929.

im Verlauf einiger Stunden oder selbst bis zu einem Tage (länger wurden diese Untersuchungen nicht ausgeführt) waren nicht festzustellen. Dies ist ein Gegensatz zu den Ergebnissen vieler anderer Autoren, die ja kräftige Änderungen des Widerstandes mit der Zeit feststellen konnten. Literatur hierzu siehe bei G. Braunsfurth[1]) und H. Murmann[2]). Ich glaube, dieser Widerspruch ist daraus zu erklären, daß meine Widerstandsmessungen ausnahmslos mindestens 1 bis 2 Tage nach Herstellung der Schichten angestellt wurden, nachdem die optischen Messungen durchgeführt und nachkontrolliert waren. Aber auch im Verlauf der optischen Messungen sind nur zwei Fälle aufgetreten, wo die optischen Eigenschaften, die ja von der elektrischen Leitfähigkeit abhängen, sich während der Messung geändert haben. Und zwar bei Silber (Schicht 24 und 25, siehe Fig. 2). Die dabei beobachtete Vergrößerung des Reflexionsvermögens mit der Zeit würde den Beobachtungen von H. Murmann entsprechen, der mit der Zeit fallende Durchlässigkeit der Silberschichten festgestellt hat.

7. *Abhängigkeit des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit vom Produkt* $d\sigma$. Die Fig. 4 und die Tabellen 1 bis 3 geben eine Auswahl der Resultate der $d\sigma$-Bestimmung wieder. In den Kurven ist auf der Abszisse der elektrisch gemessene Wert von $d\sigma$ (im logarithmischen Maßstab) aufgetragen und auf der Ordinate sind die optisch gemessenen Werte von R bzw. D (in Prozenten) angegeben. Die ausgezogene Kurve gibt den theoretischen Zusammenhang zwischen D bzw. R und $d\sigma$, der durch die Formeln (d) und (e) bestimmt ist. Wie die Figuren zeigen, entspricht der experimentelle Befund dann der Forderung der Theorie, wenn die Metallschichten ein wellenlängenunabhängiges R und D besitzen. Reflexion und Durchlässigkeit lassen sich also in diesen Fällen quantitativ aus dem Produkt von Dicke und elektrischer Leitfähigkeit berechnen, ohne Annahme weiterer Konstanten.

Die in der Fig. 4 wiedergegebenen Meßresultate für Aluminium zeigen eine deutliche systematische Abweichung gegenüber der theoretischen Kurve und zwar sind die elektrisch bestimmten $d\sigma$-Werte sämtlich zu klein. Es wird vermutet, daß dies auf eine Oberflächenschicht zurückzuführen ist, die bei der Messung des Widerstandes in der Klemmvorrichtung an den Kontaktstellen merkliche Übergangswiderstände hervorgerufen hat, welche aus der Figur zu entnehmen wären. Die nicht wiedergegebene Figur für Goldschichten zeigt eine solche Abweichung ebensowenig wie die angegebenen Messungen an Silber, weder für D noch für R.

[1]) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931. — [2]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 760, 1929.

Die Resultate der $d\sigma$-Bestimmung bei den Schichten mit anomalem optischem Verhalten zerfallen entsprechend den zwei verschiedenen Arten optischer Anomalien ebenfalls in zwei Gruppen. Während bei Wismut und besonders bei Antimon $d\sigma$ Werte annimmt, aus denen man noch immer eine gewisse qualitative Aussage über R und D machen kann, läßt sich aus den Werten, die bei den Schichten gefunden werden, welche die optische

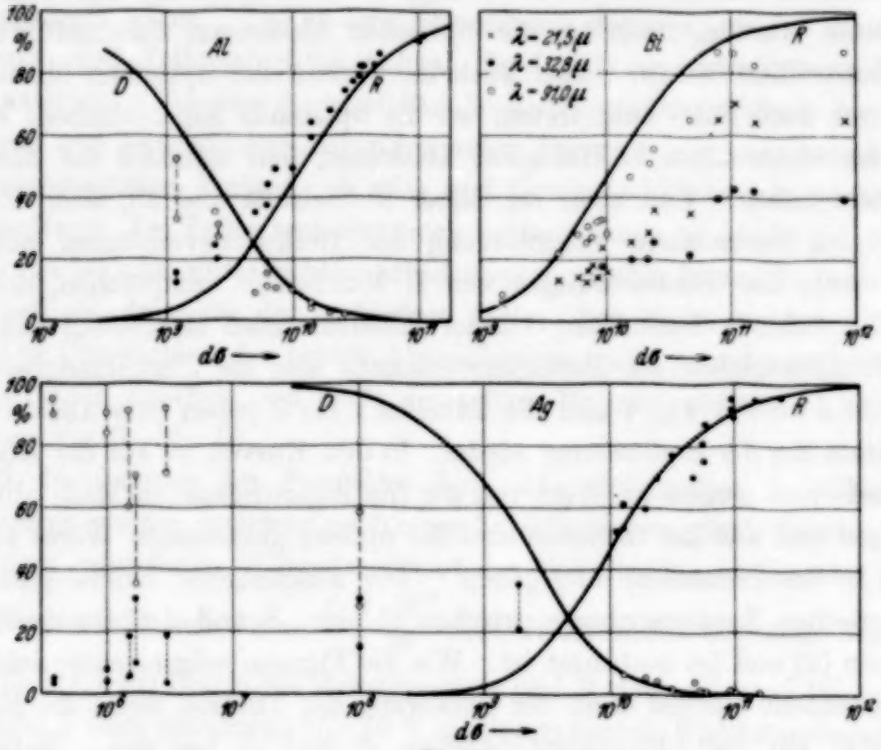


Fig. 4.

Experimentelles Ergebnis der Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen R, Durchlässigkeit D und Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit σ und Schichtdicke d.

Bei den Kurven für Ag und Al sind die Meßpunkte nur dann nach Wellenlängen getrennt gezeichnet, wenn sich eine über die Meßfehler hinausgehende Verschiedenheit ergab (bei den „dünnsten Schichten"). Sie sind in solchen Fällen durch Striche untereinander verbunden worden. Die dabei jeweils gezeichneten zwei Meßpunkte liegen bei 32,8 und 91 μ.

Anomalie der „dünnsten Schichten" zeigen, keine Aussage über D und R machen. Die dabei gemessenen Werte liegen in einer Größenordnung, aus der theoretisch ausnahmslos $R = 0\%$ und $D = 100\%$ oder nur sehr wenig davon abweichende Beträge folgen, was in keiner Weise dem Experiment entspricht.

Das theoretisch vorausgesagte Absorptionsmaximum wird gefunden. Der Verlauf der Absorptionskurve ergibt sich außer bei den Schichten mit anomalem Verhalten mit der Theorie im Einklang (als Beispiel siehe Fig. 5).

Tabelle 1 bis 3.

Zahlenmäßiger Vergleich der aus den optischen Messungen errechneten $d\sigma$-Werte mit den elektrisch direkt bestimmten $d\sigma$-Werten. d Schichtdicke, σ spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle 1. Silber.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Ag 15	$\leqq 10^4$	$8 \cdot 10^{8*}$	$1{,}5 \cdot 10^{8*}$	Ag 2	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	$2{,}3 \cdot 10^{10}$	$2{,}4 \cdot 10^{10}$
Ag 9	$1{,}2 \cdot 10^6$	$2{,}5 \cdot 10^{9*}$	$9 \cdot 10^{8*}$	Ag 3	$3{,}2 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	$3{,}1 \cdot 10^{10}$
Ag 6	$1{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^{9*}$	$3 \cdot 10^{8*}$	Ag 17	$5{,}5 \cdot 10^{10}$	$4{,}5 \cdot 10^{10}$	$4{,}0 \cdot 10^{10}$
Ag 7	$1{,}7 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{9*}$	$2 \cdot 10^{9*}$	Ag 12	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	$7{,}0 \cdot 10^{10}$	$6{,}0 \cdot 10^{10}$
Ag 8	$3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{9*}$	$5{,}5 \cdot 10^{8*}$	Ag 5	$9{,}5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$	—
Ag 10	$9{,}8 \cdot 10^7$	$4{,}5 \cdot 10^{9*}$	$3 \cdot 10^{9*}$	Ag 4	$9{,}6 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
Ag 19	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	—	Ag 11	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	$2{,}0 \cdot 10^{11}$	—
Ag 1	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$				

Tabelle 2. Aluminium.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Al 17	$\leqq 10^4$	$4 \cdot 10^{8*}$	$8 \cdot 10^{7*}$	Al 14	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$
Al 19	$\sim 10^6$	$9{,}5 \cdot 10^{8*}$	$7 \cdot 10^{8*}$	Al 3	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$
Al 12	$2{,}4 \cdot 10^9$	$3{,}5 \cdot 10^9$	$3{,}7 \cdot 10^9$	Al 7	$2{,}9 \cdot 10^{10}$	$3{,}4 \cdot 10^{10}$	—
Al 15	$6{,}0 \cdot 10^9$	$7{,}4 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	Al 4	$3{,}8 \cdot 10^{10}$	$4{,}9 \cdot 10^{10}$	—
Al 9	$7{,}1 \cdot 10^9$	$1{,}1 \cdot 10^{10}$	$1{,}0 \cdot 10^{10}$	Al 6	$4{,}4 \cdot 10^{10}$	$6{,}3 \cdot 10^{10}$	—
Al 1	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	Al 8	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	$9{,}5 \cdot 10^{10}$	—
Al 13	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}9 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	Al 2	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	—

Tabelle 3. Gold.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Au 8	$4 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^{8*}$	$3 \cdot 10^{8*}$	Au 10	$8{,}5 \cdot 10^9$	$8{,}0 \cdot 10^9$	$6{,}5 \cdot 10^9$
Au 5	$\sim 10^7$	$2 \cdot 10^{9*}$	$1 \cdot 10^{9*}$	Au 1	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$
Au 6	$3{,}3 \cdot 10^9$	$7{,}5 \cdot 10^9$	$6{,}5 \cdot 10^9$	Au 4	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$1{,}8 \cdot 10^{10}$
Au 9	$6{,}4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$	Au 2	$2{,}7 \cdot 10^{10}$	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$
Au 13	$6{,}8 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5{,}4 \cdot 10^9$	Au 7	$7{,}8 \cdot 10^{10}$	$8{,}0 \cdot 10^{10}$	—

Bei den Metallen schlechter Leitfähigkeit sind die Abweichungen bei Sb verhältnismäßig gering. Bei Bi dagegen werden sie vornehmlich bei den kürzeren Wellen deutlich.

8. Bestimmung der Dicke und des spezifischen elektrischen Widerstandes. Um Aussagen darüber zu bekommen, in welcher Größenordnung die Dicken der untersuchten Metallschichten liegen und ob die Leitfähigkeit der Schichten, deren optisches Verhalten nicht der Theorie entspricht, etwa

* Mittelwerte infolge der hier auftretenden Wellenlängenabhängigkeit der optisch gemessenen $d\sigma$-Werte.

schon so klein geworden ist, wie sie von vielen Beobachtern[1]) bei dünnsten Metallschichten gefunden wurde, stellte ich Dickenmessungen an. Es wurde hierzu das Verdampfungsöfchen mit Metall vor und nach der Verdampfung gewogen. Wenn man die Annahme macht, daß das Metall bei der Verdampfung sich gleichmäßig in den oberen Halbraum verteilt, so konnte man aus der Entfernung des bedampften Objektes und der verdampften Metallmenge die Dicke der Schicht berechnen. Da außerdem aus den elektrischen Messungen das Produkt $d\sigma$ bekannt war, konnte man auch über die spezifische Leitfähigkeit der Metallschichten Angaben machen. Die Tabellen 4 bis 7 geben über die so erzielten Resultate einen Überblick. Es wurden Silber, Aluminium, Antimon und Wismut untersucht. In den Tabellen ist die Dicke d in mμ und der spezifisch elektrische Widerstand angegeben, der sich aus $\frac{\sigma}{9 \cdot 10^{11}} = \frac{1}{\varrho}$ in technischen Einheiten errechnet. Außerdem zeigen die Tabellen noch die elektrisch gemessenen $d\sigma$-Werte. Aus diesem Zahlenmaterial ist zu ersehen, daß die errechneten Dicken bei Silber und Aluminium in der Größenordnung von 10 mμ, bei Antimon von 20 mμ und bei Wismut zwischen 20 und 200 mμ liegen. Es ergibt sich, so wie die Theorie es fordert, daß mit abnehmender spezifischer Leitfähigkeit der Metalle die zur Erzielung eines bestimmten Betrages des Reflexionsvermögens notwendige Schichtdicke wächst. Abgesehen von den dicksten Wismutschichten wird bei allen untersuchten anderen Schichten die errechnete Leitfähigkeit kleiner als die des kompakten Materials gefunden. Auch B. Pogany[2]) hat z. B. für eine 20 mμ dicke Silberschicht noch nicht die Leitfähigkeit gefunden, die der des kompakten Materials entspricht. Messungen, die H. Murmann[3]) an Silberschichten ausgeführt hat, bestätigen den Sachverhalt. Bei den dünnsten Metallschichten werden tatsächlich entsprechend allen früheren Arbeiten ganz besonders große Werte des spezi-

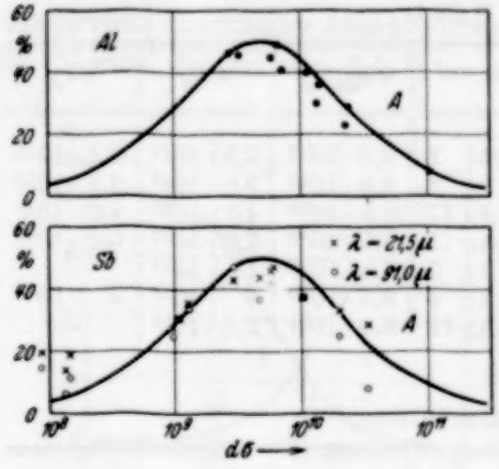


Fig. 5.
Experimentell gefundenes Absorptionsvermögen im Vergleich mit der theoretischen Kurve.

[1]) Literatur siehe G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931. — [2]) B. Pogany, ebenda **49**, 531, 1916. — [3]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **89**, 426, 1934.

Tabelle 4 bis 7.

Dicke und spezifischer elektrischer Widerstand der Metallschichten. Schichtdicken d in mμ-Einheiten, spezifische elektrische Leitfähigkeit σ in elektrostatischen cgs-Einheiten, spezifischer elektrischer Widerstand ϱ in Ohm · cm.

Tabelle 4.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Ag 15	9	$\leqq 10^4$	$> 8 \cdot 10^5$	Ag 3	7	$3{,}2 \cdot 10^{10}$	0,2
Ag 9	6	$1{,}2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^3$	Ag 13	15	$4{,}8 \cdot 10^{10}$	0,3
Ag 6	12	$1{,}2 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^3$	Ag 12	11	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	0,2
Ag 7	9	$1{,}7 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$	Ag 5	13	$9{,}5 \cdot 10^{10}$	0,1
Ag 8	8	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^3$	Ag 4	9	$9{,}6 \cdot 10^{10}$	0,1
Ag 10	7	$9{,}8 \cdot 10^7$	70	Ag 11	9	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	0,03
Ag 1	13,5	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	0,6	Kompaktes Silber			0,016
Ag 2	9	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	0,3				

Tabelle 5.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Al 17	5	$\leqq 10^4$	$> 5 \cdot 10^5$	Al 13	4	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 19	4	$\sim 10^6$	$5 \cdot 10^2$	Al 14	8	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	0,4
Al 12	4	$2{,}8 \cdot 10^9$	1	Al 3	5	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 20	7	$4{,}3 \cdot 10^9$	1,5	Al 7	6	$2{,}9 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 15	4	$6{,}0 \cdot 10^9$	0,6	Al 4	8	$3{,}8 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 10	7	$6{,}0 \cdot 10^9$	1	Al 6	7	$4{,}4 \cdot 10^{10}$	0,1
Al 9	5	$7{,}1 \cdot 10^9$	0,6	Al 8	9	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	0,08
Al 16	5	$9{,}7 \cdot 10^9$	0,5	Al 2	10	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	0,08
Al 1	10	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	0,7	Kompaktes Aluminium			0,027

Tabelle 6.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Sb 6	17	$3 \cdot 10^8$	51	Sb 5	18	$4 \cdot 10^9$	4,0
Sb 8	10	$9{,}8 \cdot 10^8$	9,2	Sb 2	27	$4{,}4 \cdot 10^9$	5,5
Sb 7	17	$1{,}1 \cdot 10^9$	13,9	Sb 3	19	$7{,}7 \cdot 10^9$	2,2
Sb 1	22	$1{,}3 \cdot 10^9$	15,2	Kompaktes Antimon			0,40
Sb 4	14	$3 \cdot 10^9$	4,2				

Tabelle 7.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Bi 3	24	$4{,}6 \cdot 10^9$	4,7	Bi 7	64	$6{,}3 \cdot 10^{10}$	0,9
Bi 5	13	$5{,}4 \cdot 10^9$	2,2	Bi 12	170	$8 \cdot 10^{10}$	1,9
Bi 1	15	$6{,}1 \cdot 10^9$	2,2	Bi 13	130	$8{,}5 \cdot 10^{10}$	1,4
Bi 2	24	$7{,}1 \cdot 10^9$	3,0	Bi 11	230	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	1,9
Bi 6	70	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	3,9	Bi 9	150	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	0,9
Bi 8	36	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	1,5	Kompaktes Wismut			1,17
Bi 10	160	$4{,}8 \cdot 10^{10}$	3,0				

fischen Widerstandes gefunden, die um mehrere Zehnerpotenzen über den anderen liegen. Die gegebenen Zahlenwerte sind natürlich nur als gröbste Näherung aus folgender Ursache heraus zu betrachten: Die Bedampfung ist nicht gleichmäßig in den Halbraum gegangen. Sie ist vielmehr, wie das Experiment zeigt, so erfolgt, daß in einen Elementarkegel vertikal zum Molybdänstreifen mehr Metalldampf geschickt wurde, als in einen, der etwa nahezu horizontal lag. Auch in den unteren Halbraum gelangten wenigstens unter flachen Winkeln noch Metalldampfmoleküle in merklicher Menge, wie aus der Bedampfung der Glasglocke deutlich zu ersehen war. Dieser Fehlerquelle ist hier nicht bis ins letzte nachgegangen worden, da es ersichtlich war, daß die gefundene Übersicht durch etwaige Korrektionen weder in der Größenordnung der gefundenen Metallschichtdicke, noch in dem daraus errechneten Verlauf der Leitfähigkeit mit der Dicke so erheblich geändert werden konnte, daß die für die Metalle feststehenden Normalwerte der Leitfähigkeit dadurch allgemein doch etwa erreicht werden konnten. Auf keinen Fall konnte durch eine solche Korrektur folgender Befund bestritten werden: Die Metallschichten, die die optische Anomalie der „dünnsten Schichten" zeigen, ergeben eine elektrische Leitfähigkeit ganz abnorm geringer Werte. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Anomalien, der optischen und der elektrischen, wird durch keine Ausnahme der gesamten in dieser Hinsicht untersuchten Metallschichten irgendwie in Zweifel gezogen.

9. Diskussion der Anomalien. Zur Erklärung der optischen Anomalie der „dünnsten Schichten" scheint mir das gefundene Parallelgehen mit dem beobachteten anomal hohen spezifischen Widerstand wesentlich. Bei Beachtung dieses Sachverhaltes ist die bei der weiter oben gegebenen Ableitung der Formeln

$$R = (1 + c/2\pi d\sigma)^{-2} \text{ und } D = (1 + 2\pi d\sigma/c)^{-2}$$

gemachte Voraussetzung $n = k = \sqrt{\sigma\tau}$ nicht mehr erfüllt. Die ursprünglich aus der Maxwellschen Theorie abgeleitete Beziehung für n und k bei Metallen lautet:

$$n^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} + \varepsilon); \quad k^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon).$$

Setzt man hier die Werte der bei den „dünnsten Schichten" gefundenen Leitfähigkeit ein, so zeigt es sich, daß jetzt die früher angegebene Vernachlässigung der Dielektrizitätskonstanten der Metalle (Drude und Planck) bei dieser Größenbeziehung zwischen ε und σ, selbst wenn man ε von der Größenordnung 1 annimmt, nicht mehr zulässig ist. Das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit können bei diesen Schichten nicht mehr

durch die oben angegebenen Formeln errechnet werden. Dagegen gilt in diesem Falle für R die weiter oben mit (b) bezeichnete Beziehung. Die analoge Durchlässigkeitsformel lautet

$$D = \frac{1}{1 + 4nk\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right) + [(2nk)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2]\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}.$$

Sie ergibt sich durch Reihenentwicklung im Anschluß an die entsprechende Formel in der schon mehrfach erwähnten Arbeit von H. Murmann[1]). Für die Metalle gilt nach der Maxwellschen Theorie

$$n \cdot k = \sigma\tau;\ n^2 - k^2 = \varepsilon;\ \ n^2 + k^2 = \sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2}.$$

Nach Einführung dieser Größen in die eben bezeichneten Formeln ergibt sich nach Durchrechnung:

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{2\pi\sigma d}{c} + 1\right)^2 + \pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2, \tag{g}$$

$$\frac{R}{1 - R} = \frac{1}{\left(\frac{c}{2\pi\sigma d}\right)^2 + \frac{c}{\pi\sigma d}} + \frac{\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2}{1 + \frac{4\pi d\sigma}{c}} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2. \tag{h}$$

Wird in diesen Formeln $\varepsilon = 1$ gesetzt, so erhält man wieder die ursprünglich abgeleiteten Beziehungen für R und D.

Aus (g) und (h) lassen sich die Parameter $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ durch die beobachteten R- und D-Werte ausdrücken. Es wird

$$\frac{2\pi\sigma d}{c} = \frac{1 - R - D}{2D} = \frac{A}{2D}; \tag{i}$$

$$\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \frac{1}{\lambda^2} = \frac{R}{D} - \left(\frac{A}{2D}\right)^2. \tag{k}$$

Versucht man $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ z. B. für die anomalen Silberschichten in dieser Weise darzustellen, so ergibt sich für beide Größen eine Wellenlängenabhängigkeit (siehe Fig. 6). $d\sigma$ fällt mit wachsender Wellenlänge und $d(\varepsilon - 1)$ steigt.

Die Beziehungen (i) und (k) lassen sich mit Hilfe der Formel (e') $\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1$ noch in einer anderen Form darstellen. Führt man für die Abweichungen der optischen Messungen von dieser Formel eine Größe q derart ein, daß $R = 1 + D - 2\sqrt{D} + q$ ist, dann stellt q ein Maß für den Grad des anomalen Verhaltens der betreffenden Schicht dar. Außerdem

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 743, 1929.

werden in q die Meßfehler der optischen Messung eingehen. Die Beziehungen (i) und (k) lassen sich nach Umformung schreiben:

$$\frac{2\pi\sigma d}{c} = -1 + \frac{1}{\sqrt{D}} - \frac{q}{2D}, \tag{l}$$

$$\pi^2 d^2 (1-\varepsilon)^2 \frac{1}{\lambda^2} = \frac{q}{D^{3/2}} - \frac{q^2}{4D^2}. \tag{m}$$

Aus diesen beiden Formeln ist zu ersehen, daß nur bei einem $q > 0$ ein vernünftiger Wert für ε angegeben werden kann, und daß für $q = 0$ die optischen Konstanten durch die elektrische Leitfähigkeit σ vollkommen bestimmt sind. Die Formeln (l) und (m) geben gegenüber den Beziehungen (i) und (k) nicht prinzipiell Neues. Sie scheinen aber die Verhältnisse von vornherein übersichtlicher darzustellen.

Tabelle 8 und 9.

Zusammenstellung von q-Werten. q ist die Maßzahl für den Grad der Anomalie der dünnsten Schichten.

Tabelle 8.

	q		q		q
Al 20	− 0,143	Al 1	− 0,058	Ag 2	+ 0,06
Al 15	− 0,013	Al 13	+ 0,068	Ag 3	+ 0,022
Al 10	+ 0,002	Al 14	− 0,031	Ag 4	+ 0,011
Al 9	+ 0,025	Al 3	+ 0,01	Ag 12	+ 0,034
Al 16	+ 0,025	Ag 1	− 0,007	Ag 13	+ 0,046

Tabelle 9.

	q			q	
	20 μ	90 μ		20 μ	90 μ
Ag 6	+ 0,069	+ 0,048	Ag 9	+ 0,123	+ 0,044
Ag 7	+ 0,013	+ 0,078	Ag 20	+ 0,059	+ 0,022
Ag 10	+ 0,083	+ 0,084	Ag 15	+ 0,034	+ 0,02
Ag 8	+ 0,111	+ 0,039			

In der Tabelle 8 sind die q-Werte wiedergegeben für diejenigen Ag- und Al-Schichten, bei denen die theoretischen Formeln (d) und (e) bestätigt werden und in Tabelle 9 die der anomalen Ag-Schichten, welche ja die zur Diskussion stehende „Anomalie der dünnsten Schichten" am deutlichsten zeigen. Aus dem Zahlenmaterial ist zu ersehen, daß bei der ersteren Gruppe die q-Werte als Meßfehler der optischen Messung angesehen werden müssen. Besonders deutlich wird dies bei den Al-Schichten. Hier treten ebensoviel positive wie negative q-Werte auf. In der zweiten Gruppe dagegen finden

sich einmal nur q-Werte > 0 und außerdem reichen die Meßfehler nicht mehr zur Erklärung der hier gefundenen Beträge aus. Bei diesen Schichten muß daher tatsächlich mit einem $\varepsilon > 1$ gerechnet werden.

Die bei den „dünnsten Schichten" gefundene Veränderlichkeit von R und D mit der Wellenlänge wird also durch Variation der zwei Parameter wiedergegeben. Da beide Parameter ursprünglich als Konstante in die Maxwellschen Gleichungen hereingenommen worden sind, ist dieses Ergebnis zunächst keine genügend befriedigende Erklärung. Um so mehr, als zu nächst auch vom molekulartheoretischen Standpunkt ein Erweis über die Ursache der Veränderlichkeit der beiden Größen, wie sie hier gefunden wurde, fehlt.

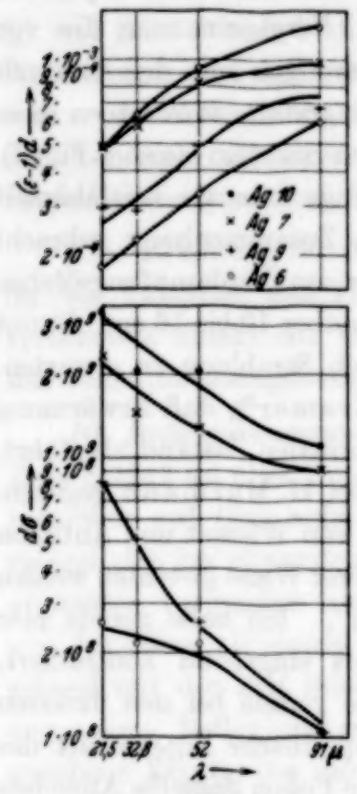


Fig. 6.
Veränderlichkeit von $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ mit der Wellenlänge bei Ag-Schichten, welche die „Anomalie der dünnsten Schichten" zeigen. d Dicke der Schicht, σ spezifische elektrische Leitfähigkeit, ε Dielektrizitätskonstante.

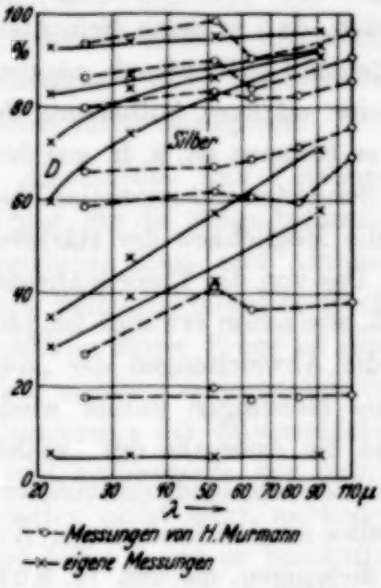


Fig. 7.
Vergleich der gefundenen Durchlässigkeitskurven bei Silberschichten verschiedener Dicke mit gleichen Messungen von H. Murmann.

Nimmt man das Resultat zunächst als formal gegeben hin, so würde man für die Dielektrizitätskonstante von Silber in solchen dünnen Schichten, wie sie hier untersucht sind, bei $\lambda = 20\,\mu$ größenordnungsmäßig $\varepsilon = 300$ und bei $\lambda = 90\,\mu$ $\varepsilon = 1000$ erhalten.

Die Messungen, die H. Murmann an solchen „dünnsten Schichten" ausgeführt hat, zeigen den Effekt in der Durchlässigkeit nur andeutungsweise. Seine elektrischen $d\sigma$-Messungen weisen dabei gegenüber den op-

tischen Untersuchungen auf die von mir festgestellten Abweichungen schon deutlicher hin. Auch er findet bei einigen Schichten $d\sigma_{el.} < d\sigma_D$. Dies ist bei 20% seiner untersuchten Schichten, und zwar regelmäßig bei den dünnsten eindeutig festzustellen [1]). Infolge des bei H. Murmann nur schwachen Unterschiedes zwischen $d\sigma_{el.}$ und $d\sigma_D$ ist es sicher, daß seine Schichten gegenüber den von mir hergestellten nur in geringem Maße anomale Leitfähigkeit gezeigt haben. Bei der offensichtlich ursächlichen Verknüpfung der beiden Anomalien ist daher ein verändertes optisches Verhalten höchstens angedeutet zu erwarten. Vergleicht man die von H. Murmann angegebenen Durchlässigkeitsmessungen mit den von mir beobachteten durch Einzeichnung in dasselbe Diagramm, so scheinen diese Andeutungen für gleiches Verhalten vorhanden zu sein (siehe Fig. 7).

Die Frage, warum bei Murmann nur geringe anomale Leitfähigkeit aufgetreten ist, kann möglicherweise damit in Zusammenhang gebracht werden, daß er seine Schichten allgemein näher am Verdampfungsöfchen aufgehängt hatte als ich, nämlich 4 bis 8 cm gegenüber 10 bis 16 cm. Damit ist eine stärkere Aufheizung der Schichten durch Strahlung zu erwarten. Da es bekannt ist, z. B. aus der Arbeit von I. Kramer [2]), daß Erwärmung der Schichten mit anomaler Phase diese in den normalen Zustand überführt, ist die Möglichkeit der stärkeren Überführung bei H. Murmann gegeben.

Das von der Theorie abweichende Verhalten von Wismut und Antimon muß, wie schon erwähnt ist, physikalisch in anderer Weise gedeutet werden als die Abweichungen der „dünnsten Schichten". Ich habe gerade hier meine Messungen immer wieder ganz besonders eingehend kontrolliert, da ja die Anomalie der „schlechten Leiter", die gerade bei den dicksten Schichten am eindrucksvollsten war, auf eine spezifische Eigenschaft des Metalles an sich hindeutete. Äußerlich hatten die Folien dasselbe Aussehen wie diejenigen, die von H. Murmann untersucht wurden. Dies hat Herr Murmann bei mir selbst festgestellt. Um der Sache näher zu kommen, habe ich zwei massive Wismutspiegel gegossen und diese möglichst gut poliert. Das Reflexionsvermögen dieser Spiegel wurde gemessen und ergab den Verlauf der Reflexionskurve der durch Verdampfung hergestellten Schichten im wesentlichen bestätigt (siehe Fig. 3). Die gefundene Wellenlängenabhängigkeit kann nicht durch mangelhafte Politur verursacht sein, denn die Spiegel zeigten auch im Sichtbaren noch rein geometrische Reflexion. Über diese Bestätigung hinaus hat außerdem H. Rubens [3]) schon Ano-

[1]) Siehe H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 751, 1929, Fig. 6 bis 8 (Tabellen). — [1]) I. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. — [2]) H. Rubens, Berl. Ber. 1903, S. 37, Nr. 19.

malien bei Wismut aus den Ergebnissen seiner Messungen vermutet. Der Grad der optischen Anomalien im langwelligen Ultrarot wird parallel mit der geringer werdenden Leitfähigkeit von Antimon nach Wismut stärker. Um festzustellen, ob sich dieses Verhalten auch bei Tellur, das ja eine noch schlechtere Leitfähigkeit besitzt, weiter fortsetzt, habe ich Tellurschichten hergestellt und untersucht. Es hat sich gezeigt, daß Tellur tatsächlich noch größere Anomalien in diesem Spektralgebiet aufweist.

Stellt man auch hier die Meßergebnisse durch die erweiterten Formeln (g) und (h) dar und bestimmt $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge, so zeigt sich für beide Größen ein allgemeiner Anstieg mit wachsender Wellenlänge sowohl bei Antimon als auch bei Wismut. ε ergibt sich bei einer stärkeren Wellenlängenabhängigkeit etwa von derselben Größenordnung wie bei Silber.

Eine Erklärung der Anomalie ist dadurch nicht gegeben. Die Ursache für die Tatsache, daß H. Murmann bei seinen Schichten den eben besprochenen Effekt im Verlauf der Durchlässigkeit nicht oder höchstens nur sehr andeutungsweise findet, ist zunächst nicht anzugeben.

10. Reflexionsmessungen an massiven Aluminium- und Zinnspiegeln. Zum Schluß sei über Untersuchungen berichtet, die die Frage behandelten, inwieweit auf Glas aufgedampfte undurchsichtige Zinn- und Aluminiumspiegel sich im ultraroten Spektralgebiet als Reflektorspiegel in Spektralapparaten verwenden lassen. Die Beantwortung dieser Frage ist insofern von Interesse, als einmal die bisher wohl am meisten verwendeten Silberspiegel mit der Zeit infolge chemischer Umsetzung der Silberschicht unangenehme Reflexionsverluste aufweisen und andererseits der dafür angegebene Ersatz, der diese Unannehmlichkeiten nicht zeigt, entweder für den Laboratoriumsbedarf nicht bequem und billig genug zu beschaffen ist (Hochheim-Verspiegelung, Stahlspiegel) oder, wie zaponierte Silberspiegel mindestens in gewissen Spektralgebieten nur ein sehr geringes Reflexionsvermögen aufweist. Die Zinn- und Aluminiumspiegel wurden nach zwei Richtungen hin geprüft: 1. in bezug auf ihr Reflexionsvermögen zwischen 2 und 90 μ und 2. in bezug auf ihre Haltbarkeit in der Laboratoriumsluft.

Im Gebiet zwischen 2 und 20 μ wurden die Reflexionsmessungen mit einem Spektrometer mit Sylvinprisma durchgeführt. Darüber hinaus wurden Reststrahlen verwendet. Das Resultat dieser letzteren Messungen entspricht ganz dem Verhalten dieser Spiegel, welches im Gebiet zwischen 2 und 20 μ gefunden wurde. Es ergibt sich bei Zinn ein gleichmäßiger Anstieg des Reflexionsvermögens von 95 bis 99 %, bei Aluminium ein solcher

von 97 bis 99%, immer im Gebiet von $\lambda = 2$ bis 91 μ. Gleichzeitig wurde noch zum Vergleich das Reflexionsvermögen eines zaponierten Silberspiegels gemessen. Es ergaben sich unterhalb 12 μ kräftige Einsenkungen im Verlauf von R, die immer herab bis zu 50% gingen. Als Normalspiegel wurde ein frisch versilberter Spiegel benutzt. Die Messungen erweisen die ausgezeichnete Verwendbarkeit der Aluminium- und Zinnspiegel.

Ihre Haltbarkeit wurde im hiesigen Institut über einen Zeitraum von $1^1/_2$ Jahren geprüft. In keinem Fall ließ sich ein merkliches Absinken des Reflexionsvermögens feststellen, selbst bei solchen Meßanordnungen, in denen mehrere Spiegel hintereinander im Strahlengang waren[1]).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. Czerny ausgeführt, dem ich für sein großes Interesse und seinen stets in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Ratschlag herzlich dankbar bin.

Die bei der Durchführung der Arbeit notwendigen Apparate stellten Herr Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst und Herr Prof. Dr. A. Wehnelt aus den Institutsmitteln freundlichst zur Verfügung, wofür ich ihnen Dank schulde.

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **89**, 236, 1934.

Beiträge zum Kristallphotoeffekt.

Von **G. Mönch** und **R. Stühler** in Erlangen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1934.)

Es werden Messungen an durchsichtigen, selbsthergestellten Cu_2O-Proben bei Zimmertemperatur und verschiedener Vorbehandlung, zu der auch absichtliche Verunreinigung gehört, ausgeführt. Diese Stücke zeigen keinen Kristallphotoeffekt. An einem Cupritstück aus Cornwall wird die Diffusionsgleichung $P = k\,T/\varepsilon \ln \sigma_b/\sigma_u$ (σ_b: Leitfähigkeit bei der Belichtung, σ_u: im unbelichteten Zustand) bestätigt. Wird die Gültigkeit dieser Beziehung auch für die künstlichen Proben angenommen, so berechnet sich bei Zimmertemperatur eine Kristallphotospannung, die unterhalb der Beobachtungsgrenze liegt. Bei tiefer Temperatur müßte sie dagegen feststellbar sein. Selbst bei 200° abs. Temperatur konnte jedoch trotz $\sigma_b/\sigma_u = 4$ keine Kristallphotospannung beobachtet werden. Der zeitliche Abfall des Kristallphotoeffektes am Cuprit ist die Folge der Erwärmung des Kristalls bei der Belichtung. Es wird aber außerdem ein Abfall der Photospannung festgestellt, der nicht durch die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes bedingt ist.

1. Kristallphotoeffekt und Verunreinigungen.

Messungen an reinem Cu_2O *bei Zimmertemperatur.* Die natürlich vorkommenden Kristalle, an denen ein Kristallphotoeffekt beobachtet werden kann, sind stark verunreinigt. So enthalten z. B. die Cupritkristalle Malachit [$Cu_2(OH)_2CO_3$], Eisen und Schwefel und sind (beispielsweise die Proben aus Chessy) gegenüber den künstlichen glasklaren Kupferoxydulstücken fast undurchsichtig.

Zur Untersuchung von reineren Kristallen als sie in der Natur vorkommen, standen uns künstliche, grobkristalline Stücke zur Verfügung[1]). Besonders ein Stück, das Fig. 1 zeigt, enthielt Kristalle, die groß genug waren, um Platinelektroden an die einzelnen Kristalle anlegen und so den Effekt an Einkristallen untersuchen zu können. Die durchschnittlichen Ausmaße der Einkristalle in den vielkristallinen Proben zeigt Fig. 2. Hier war entsprechend der geringeren Kristallgröße die Schichtdicke gegenüber dem ersten Stück (Fig. 1) kleiner.

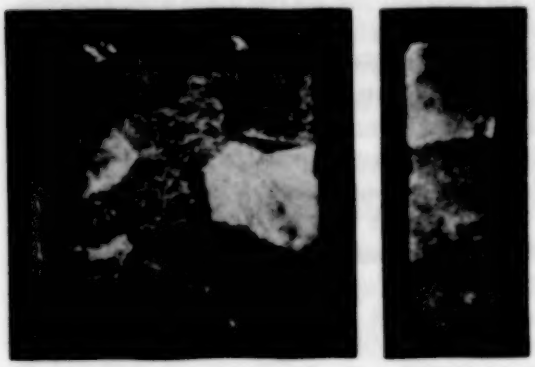
Wie schon in einer vorläufigen Mitteilung bekanntgegeben[2]), konnte an diesem Material durch statische Spannungsmessung kein Kristallphotoeffekt festgestellt werden (mit einer Empfindlichkeit von etwa 2000 Skalenteilen pro Volt gemessen). Es wurde nur eine Spannung mit entgegen-

---

[1]) Herstellung wie W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 188, 1930. — [2]) G. Mönch, Naturwissensch. **21**, 751, 1933.

gesetztem Vorzeichen beobachtet, die aber gegenüber der beim natürlichen Kristall gemessenen Größe zu vernachlässigen war. Sie wurde als Thermospannung gedeutet, die infolge geringer Erwärmung der belichteten Elektrode auftrat.

Messungen an Cu_2O-Stücken nach verschiedenen Vorbehandlungen bei Zimmertemperatur. Das Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß der



a b

Fig. 1.
Hergestelltes Cu_2O-Stück mit großen Einkristallen, a) von oben, b) von der Seite (Oberfläche mit verdünnter Salpetersäure geätzt). Vergrößerung 6fach.

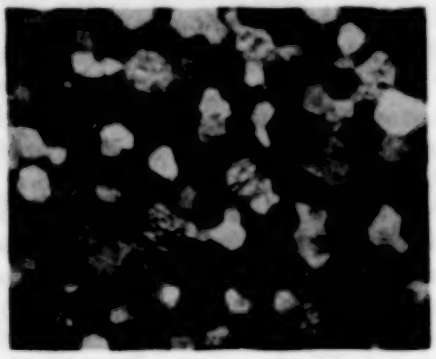


Fig. 2.
Geätzte Oberfläche eines hergestellten Cu_2O-Stückes. Vergrößerung 11fach.

Kristallphotoeffekt an Verunreinigungen oder an die durch sie bedingte Änderung der Gitterstruktur bzw. Zahl der Störstellen geknüpft ist. Einmal war es vorstellbar, daß die Verunreinigungen hier Elektronenquellen bilden, wie etwa die Zusätze bei den Kristallphosphoren, andererseits konnten aber auch innere Sperrschichten den Effekt an den natürlichen Kristallen bedingen.

Im Anschluß an diese Vorstellung wurden folgende Versuche unternommen:

1. Splitter eines Kristalls von Chessy, die den Kristallphotoeffekt zeigten, wurden im Kohleofen zu Kupfer reduziert und im Platinofen zurück in Cu_2O verwandelt. Die gleiche Umwandlung erfuhren auch Splitter von Cornwall-Kristallen. Das Verfahren lieferte mit CuO überzogene Cu_2O-Stücke; die Oxydschicht wurde vor der Messung durch Schmirgeln entfernt.

An diesen Cu_2O-Proben konnte der Kristallphotoeffekt nicht mehr beobachtet werden.

2. Elektrolytisch reines Kupfer wurde mit Spuren von Malachit, Eisen oder Schwefel verschmolzen und dann in Cu_2O umgewandelt. Die so erhaltenen Cu_2O-Stücke zeigten keinen Photoeffekt.

Die Versuche 1. und 2. deuten darauf hin, daß beim natürlichen Kristall entweder eine besondere Struktur anzunehmen ist, die durch die hier angegebene Herstellung nicht erreicht werden kann, die aber den Kristallphotoeffekt (z. B. durch innere Sperrschichten oder Zahl der Störstellen) bedingt. Es können aber auch Verunreinigungen in den natürlichen Kristallen vorliegen, die bei der Temperatur des schmelzenden Kupfers flüchtig oder in ihrer Form nicht mehr stabil sind.

Durch künstlich hergestellte innere Sperrschichten einen Effekt zu erzwingen, versuchte folgende Anordnung:

3. Durchsichtige polykristalline Cu_2O-Stücke wurden auf der einen Seite gleichartig, auf der anderen ungleichartig behandelt; die ungleichen Oberflächen aufeinander gelegt, die gleichartigen zwischen Metallelektroden gebracht.

Wenn die verschiedenen Arten der Oberflächen durch die Buchstaben *A*, *B* und *C* in folgender Weise bezeichnet werden:

A: natürliche Oberfläche der Grenze Mutterkupfer—Cu_2O,

B: geschmirgelt,

C: mit verdünnter Salpetersäure geätzt,

so untersuchten wir Zusammenstellungen wie:

$$Cu/(A)\ Cu_2O\ (A)/(B)\ Cu_2O\ (A)/Cu$$
$$Cu/(A)\ Cu_2O\ (A)/(C)\ Cu_2O\ (A)/Cu$$
$$Cu/(A)\ Cu_2O\ (B)/(C)\ Cu_2O\ (A)/Cu.$$

Alle diese Ketten zeigten bei einer Belichtung durch eine der ringförmigen Cu-Elektroden keinen Kristallphotoeffekt.

II. Kristallphotoeffekt und Diffusionspotential.

Bestätigung der Diffusionsgleichung. Die Bestimmung der Kristallphotospannung aus der Beziehung

$$P = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{n_b}{n_u} = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u} \tag{1}$$

ist auf Grund neuerer Versuche wahrscheinlich geworden.

A. Joffé und A. Joffé sprachen sich zuerst[1]) gegen die Gültigkeit der Beziehung (1) aus und belegten ihren Standpunkt teils durch Überlegungen, teils durch Experimente. Sie fanden die Leitfähigkeitsänderung bei Zimmertemperatur $\Delta\sigma = \sigma_b - \sigma_u$ viel zu klein (0,05%), um die Kristallphoto-

[1]) A. Joffé u. A. Joffé, ZS. f. Phys. **82**, 754, 1933.

spannung von $2 \cdot 10^{-2}$ Volt hierdurch erklären zu können[1]). In einer späteren Veröffentlichung brachten die gleichen Autoren jedoch den experimentellen Beleg für die Formel (1)[2]). Das aus der Leitfähigkeitsänderung berechnete Photopotential stimmt für verschiedene Intensitäten der Einstrahlung bei Berücksichtigung der Fehlerquellen weitgehend mit dem direkt gemessenen überein.

Auch wir sprachen uns in einer früheren Veröffentlichung[3]) über die Gültigkeit der Beziehung (1) skeptisch aus. Um eine leicht beobachtbare Kristallphotospannung von 0,15 Volt nach Formel (1) zu erklären, mußte ein Verhältnis der Leitfähigkeit an der belichteten (σ_b) zu der an der unbelichteten (σ_u) Stelle von etwa $3 \cdot 10^2$ angenommen werden. Nun war uns aber aus den Erfahrungen des Instituts[4]) bekannt, daß der innere Photoeffekt bei Zimmertemperatur wegen seiner Kleinheit nicht leicht messend verfolgt werden kann. An eine Änderung der Leitfähigkeit um mehr als das Hundertfache der Dunkelleitfähigkeit war nicht im entferntesten zu denken. Eine Nachprüfung, wie der uns zur Verfügung stehende große Chessy-Kristall seine Leitfähigkeit bei Belichtung änderte, schien uns wegen der Undurchsichtigkeit des Exemplars nicht vielsagend.

Inzwischen gelang es uns, eine Gruppe von Cupritkristallen aus einem größeren Gesteinsfund von Cornwall zu befreien, die etwa eine 10 mm² große plane Oberfläche aufwiesen, auf der Unterseite aber noch mit dem Gestein verwachsen blieben. Eine Störung konnte hierdurch nicht entstehen, da das Gestein gut isolierte. Die Kristalle waren rubinrot durchsichtig. Auf diese Kristallfläche wurden zwei Silberelektroden aufgedampft, die zwischen sich eine plane Cu_2O-Fläche von etwa 5 mm Breite freiließen (Fig. 3).

Die optische Anordnung war so getroffen, daß durch Blenden abgeschirmt das Licht entweder nur in der Nähe der Elektrode E_1 oder bei E_2 auffiel, schließlich konnte auch der ganze Zwischenraum von E_1 bis E_2 belichtet werden[5]). Im Dunkeln wurde die Leitfähigkeit zu σ_u, im belichteten Zustand (das ganze Gebiet zwischen E_1 und E_2) zu σ_b bestimmt

---

[1]) Man braucht hier nicht unbedingt zu der Teichmannschen Erklärung zu greifen (H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 266, 1934). Im Falle einer nicht guten Durchsichtigkeit des Kristalls wird das σ_b an einem ungleich belichteten Volumen, also zu klein gemessen, während die Spannung P durch die an der Elektrode gelegene, stark belichtete Schicht bestimmt ist. — [2]) A. Joffé u. A. Joffé, Nature **132**, 168, 1933. — [3]) G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **85**, 131, 1933. — [4]) E. Engelhard, Ann. d. Phys. **17**, 501, 1933. — [5]) Bei dieser Gelegenheit konnte bei Belichtung durch ein Selenfilter, also $\lambda > 640\,\mathrm{m}\mu$, der photonegative Effekt, eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Belichtung beobachtet werden.

und nach (1) das Potential P berechnet. P mußte bei Gültigkeit der Beziehung (1) dann zu beobachten sein, wenn der Kristall mit der Intensität, bei der σ_b bestimmt war, nur unmittelbar in der Nähe einer der zwei Elektroden belichtet wurde. Die elektrometrisch ausgeführte Bestimmung des Potentialunterschiedes zwischen E_1 und E_2 bei Belichtung nur eines engen Bezirkes an einer der zwei Elektroden ergab die Spannung V. Die weitgehende Übereinstimmung von P und V gibt Tabelle 1 wieder[1]). Diese Messungen bestätigen ebenso wie die Ergebnisse von A. Joffé und A. Joffé (a. a. O.) die Beziehung (1)[2]).

Fig. 3.
Benutzte Anordnung zur Untersuchung des Kristallphotoeffektes an kleinen Kristallen.

Tabelle 1.

σ_u vor der Belichtung	σ_b	$\bar{\sigma}_u$ nach der Belichtung	$P \cdot 10^2$ Volt mit σ_u errechnet	$P \cdot 10^2$ Volt mit $\bar{\sigma}_u$ errechnet	$V \cdot 10^2$ Volt elektrom. gemessen	Absolute Temperatur	Probe
21	56	26,5	2,45	1,8	2,1		
22	54	27	2,40	1,77	1,9	293°	Cornwall-Kristall
20	39,5	24	1,66	1,26	1,4		
32	54	36	1,0	0,8	(— 0,3)	220°	Künstliches Cu_2O (1. Probe)
18	40	25	1,5	0,9	(— 0,2)		
1,5	6	1,7	2,4	2,1	(— 0,2)	200°	Künstliches Cu_2O (2. Probe)
4	14	5	2,1	1,7	(— 0,3)		

σ_u: Leitfähigkeit des unbelichteten Stückes vor, $\bar{\sigma}_u$ nach der Belichtung.
σ_b: Leitfähigkeit des belichteten Stückes, in willkürlichen Einheiten.
P: Nach (1) berechnete Spannung.
V: Gemessene Kristallphotospannung.

Folgerungen. Wird die Gültigkeit von (1) für die in Fig. 1 und 2 abgebildeten künstlichen Kristalle angenommen (also $V = P$), so läßt sich, da V für diese Stücke unfeststellbar klein ist, das Verhältnis von σ_b zu σ_u, der Leitfähigkeit des belichteten zu der des unbelichteten Kristalls als sehr klein vermuten. Tatsächlich betrug die gemessene Leitfähigkeitsänderung $\sigma_b - \sigma_u = \Delta\sigma$ nur etwa 3%. Hiernach ist bei Anwendung von (1) die Spannung P nur etwa als $1 \cdot 10^{-3}$ Volt zu erwarten. Diese Größe mußte

[1]) Das Potential V nahm je nach der Größe des belichteten Bezirkes verschiedene Werte an. Unter der Annahme, daß die kleineren dadurch entstanden, daß Streulicht durch Vielfachbrechung und -reflektion an die dunkel zu haltende Elektrode kam, wurde von allen Werten der größte ausgesucht und in die Tabelle eingesetzt. — [2]) Auch am Proustit konnte sie von uns bestätigt werden.

aber durch den bei der Erwärmung der belichteten Stelle auftretenden Temperatureffekt zugedeckt werden.

Die verschiedene Größe der Leitfähigkeitsänderungen der natürlichen und der künstlichen Kristalle nach der Belichtung erklären sich aus den verschiedenen Dunkelleitfähigkeiten σ_n der natürlichen, σ_k der künstlich hergestellten Materialproben. Das Verhältnis σ_n/σ_k, das hier gleich dem Verhältnis n_n/n_k der Elektronenzahlen in 1 cm³ angenommen werden soll, ist etwa $^1/_{30}$. Ist nun die Zahl, der durch das Licht abgelösten Elektronen für beide Fälle, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen annähernd gleich groß, z. B. Δn, so wird diese Zunahme der Elektronen eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit für die schlecht leitenden Stücke, dagegen kaum eine Änderung der gut leitenden bewirken. Für die künstlichen Proben war wegen $\sigma_a - \sigma_b = 3\,\%$

$$\frac{n_k + \Delta n}{n_k} = 1{,}03, \quad \text{außerdem} \quad \frac{\sigma_k}{\sigma_n} = \frac{n_k}{n_n} = 30,$$

also $\Delta n = 0{,}9\, n_n$ oder schließlich das Leitfähigkeitsverhältnis für die natürlichen Proben:

$$\frac{n_n + \Delta n}{n_n} = 1{,}9.$$

Tabelle 1 zeigt in Übereinstimmung mit dieser rohen Überschlagsrechnung, daß bei Belichtung des natürlichen Kristalls (mit derselben Intensität, die bei den künstlichen eine Leitfähigkeitsänderung von 3% hervorruft) etwa eine Verdoppelung der Leitfähigkeit eintritt.

Nach dem bisher Gesagten sieht es so aus, als ob alle vorstehenden Ergebnisse durch die Beziehung (1) dargestellt werden können. Es ist nur zu berücksichtigen, daß die natürlichen Kristalle eine viel schlechtere Leitfähigkeit als die künstlichen, also in der üblichen Darstellung der Elektronenkonzentration $n = n_\infty\, e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ ganz verschiedene n_∞ oder V besitzen.

Eine Probe auf diese einfache Lösung wäre der Versuch, den Kristallphotoeffekt an künstlichen, schlecht leitenden Stücken oder an den künstlichen (bei Zimmertemperatur zu gut leitenden Stücken) bei tiefen Temperaturen zu messen. Wird die Temperatur so tief gewählt, daß sich die Leitfähigkeit bis etwa zu der des natürlichen Stückes erniedrigt, so müßte hier, ein gleiches Δn vorausgesetzt, der Kristallphotoeffekt zu beobachten sein. Der letztgenannte Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

Messung bei tiefen Temperaturen. Zum Versuch wurden verschiedene künstliche Cu_2O-Proben benutzt. Erstens das in Fig. 1 abgebildete Stück, zweitens größere Platten mit kleineren Kristallen. Im ersten Fall waren zwei Kupferelektroden an zwei gegenüberliegenden schmalen Seiten, im anderen auf der großen Fläche zwei kleine Kupferfelder aufgedampft. Die Abkühlung erfolgte in einem Benzin-, später in einem Pentanbad oder in trockener Luft bis 200° abs. Hier betrug σ_b/σ_u etwa 3. Nach (1) hätte P ungefähr $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ sein sollen, das wären an einem Elektrometer von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skt. etwa 30 Skt. gewesen. Statt dessen wurde eine Spannung mit entgegengesetztem Vorzeichen beobachtet (siehe Tabelle 1), die als Thermospannung gedeutet auf einer Erwärmung der Elektrode und der benachbarten Flüssigkeit um etwa 1 bis 2° schließen ließ, wie sie wohl zwanglos anzunehmen ist. Daß diese Messung sich etwa durch die sich oft bei tiefen Temperaturen einstellenden Übergangswiderstände für sehr kleine Spannungen erklären lassen, die einen Nachweis kleiner Spannungsdifferenzen verhindert hätten, ist nicht vorstellbar. Die Größe der Kristallphotospannung sollte durch Kompensation des Ausschlages am Elektrometer gemessen werden. Die dem zu erwartenden Effekt in der Größe gleiche Kompensationsspannung konnte jederzeit beobachtet werden.

Es scheint demnach an den sauberen künstlichen Einkristallen kein Kristallphotoeffekt beobachtbar zu sein[1]) und die Gültigkeit der Gleichung (1) sich nur auf natürliche Kristalle zu beschränken. Ob aber die sie stützenden, hier angeführten (Tabelle 1) Messungen, wie auch die von A. Joffé und A. Joffé[2]) nicht nur Zufallsbeobachtungen sind, sondern wirklich Fälle, für die etwa in der später angeführten Frenkelschen Beziehung $u_- > u_+$ ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

III. Zeitliche Abhängigkeit des Kristallphotoeffektes.

Zeitlicher Abfall und Temperatur. Aus dem zeitlichen Abfall des Kristallphotoeffektes hatte Deaglio[3]) auf das elektrolytische Verhalten des belichteten Kupferoxyduls geschlossen. Mönch und Stühler[4]) haben gezeigt, daß dieser Abfall auch bei statischer Spannungsmessung auftritt und bei

---

[1]) Nur bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei der durch dauernde schwache Belichtung des ganzen Stückes eine merkliche Leitfähigkeit hergestellt wurde, bewirkte die zusätzliche Belichtung einer Elektrode einen größeren Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen. Hierüber wäre vielleicht später ausführlich zu berichten. — [2]) A. Joffé u. A. Joffé, Nature **132**, 168, 1933. — [3]) R. Deaglio, C. R. **196**, 1303, 1933; Atti di Torino **68**, 1, 1933; Auszug: ZS. f. Phys. **83**, 179, 1933. — [4]) G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **85**, 131, 1933.

einer Elektrodenform, die bei elektrolytischer Abscheidung die Intensität des einfallenden Lichtes nicht schwächen kann. Teichmann[1]) hat hierauf dieses Abklingen durch die Erwärmung des Kristalls infolge der Belichtung, also durch die Temperaturabhängigkeit des Effektes gedeutet. Hierzu sind einige Versuche anzugeben[2]).

Die zur Untersuchung des Kristallphotoeffektes benutzte Lichtquelle wurde ohne Wasserfilter auf ein Cu_2O-Pulverpräparat (Zaponlack als Bindemittel) mit eingeschlossenem dünndrahtigen Thermoelement in der gleichen Art wie auf dem Kristall abgebildet. Das Thermoelement zeigte nach der Bestrahlung eine Temperaturerhöhung bis zu 27° C. Wird ein Kristall gleichfalls um 27° erwärmt, so nimmt, wie aus den Kurven Barths und Dembers[3]) zu ersehen ist, der Kristallphotoeffekt erheblich ab.

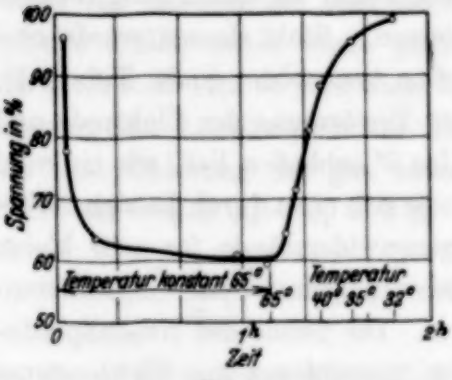


Fig. 4.
Zeitliche Abnahme des Kristallphotoeffektes an einem Fundstück aus Chessy nach dem Beginn der Belichtung bei etwa 65° und seine Änderung bei Senkung der Temperatur. Photospannung in % der Höchstspannung.

Um die Größe des Abfalls und die dazugehörige Temperaturdifferenz festzustellen, wurde ein Kristall aus Chessy (ohne Metallelektroden) auf etwa 60° erwärmt. Nach der Belichtung, auch wieder ohne Wasserfilter, fiel der Effekt, wie Fig. 4 zeigt. Die Abnahme der Spannung konnte durch Erniedrigung der Temperatur wieder ausgeglichen werden (Fig. 4). Die Temperatur im Ofen mußte um etwa 30° gesenkt werden, bis der Kristallphotoeffekt wieder in seiner ursprünglichen Größe hergestellt war. Die Temperaturänderung des Kristalls selbst war hierbei sicher kleiner, da die Temperatur mit dem Thermoelement nicht am Kristall, sondern in der Luft nahe dem Kristall gemessen wurde. Die Meßstelle lag immerhin näher an der heißen Ofenwand als der Kristall. Außerdem muß mit der Wärmeableitung der den Kristall haltenden Metallelektroden gerechnet werden, die sicher eine Temperaturerniedrigung des Kristalls gegenüber seiner Umgebung hervorriefen[4]).

---

[1]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 264, 1934. — [2]) Sie wurden bereits vor dem Erscheinen der letztgenannten Teichmannschen Arbeit im Oktober 1933 abgeschlossen. — [3]) G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933. [4]) Die genaue Temperaturmessung bietet wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O, wegen der guten thermischen Leitfähigkeit der Drähte des Thermoelements und des meist nur ungenügend herzustellenden Kontaktes

Nach der bereits beschriebenen, rohen Vergleichsmessung mit dem vom Cu_2O-Pulver umgebenen Thermoelement war eine Erhöhung der Kristalltemperatur nach der Bestrahlung von etwa 25° zu erwarten. Die Messung am Kristall im Ofen läßt die Abnahme des Kristallphotoeffektes als Erwärmung infolge der Belichtung um sicher weniger als 30° deuten. Bei der Messung Teichmanns[1]) betrug die Temperaturerhöhung etwa 20°.

Eine Temperaturerhöhung durch Lichtabsorption kann also den von Deaglio beobachteten Abfall der Kristallphotospannung durchaus bewirkt haben. Wie liegen aber die Verhältnisse bei den Kristallen aus Tsumeb und Cornwall, wo weder Dember[2]) noch wir[3]) einen Temperaturabfall feststellten? Ein entsprechender Versuch an einem Cornwallkristall zeigt

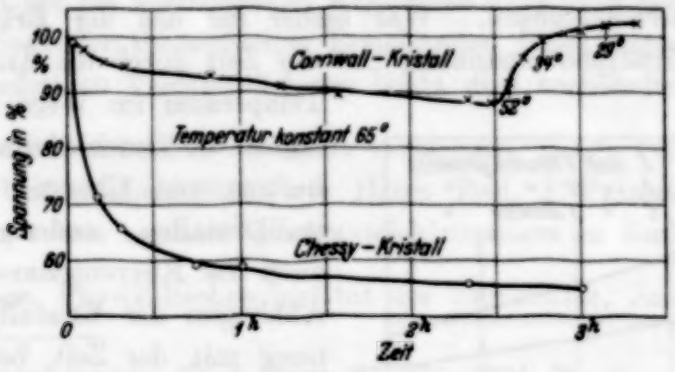


Fig. 5.
Zeitliche Abnahme des Kristallphotoeffektes an einem Fundstück aus Cornwall nach dem Beginn der Belichtung bei etwa 65° und seine Änderung bei Senkung der Temperatur. Photospannung in % der Höchstspannung.

tatsächlich gegenüber den Chessycupriten eine geringe Temperaturabhängigkeit (Fig. 5). Werden bei Belichtung des Kristalls wie üblich noch Filter in den Lichtweg gebracht, dann kann keine wesentliche Temperaturabhängigkeit mehr wahrgenommen werden.

Für die Erklärung dieser Erscheinung lassen sich unter Annahme der Gültigkeit von (1) verschiedene Größen verantwortlich machen. Dazu schreiben wir (1) in der Form $\Theta = \frac{k\,T}{\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{\Delta\, n}{n_u}\right)$, nach Einführung von $n_u = n_\infty\, e^{-\frac{\varepsilon\, V}{k\, T}}$ wird $\Theta = \frac{k\,T}{\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{\Delta\, n}{n_\infty}\, e^{\frac{\varepsilon\, V}{k\, T}}\right)$.

---

zwischen Thermoelement und Cu_2O besondere Schwierigkeiten. Die einwandfreieste Bestimmung der Temperatur wäre aus der Lage der Absorptionskante (G. Mönch, ZS. f. Phys. **78**, 728, 1932). Mit einer Aufnahme kann das Temperaturgefälle in einem Cu_2O-Stück festgestellt werden.

[1]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 271, 1934. — [2]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 857, 1931. — [3]) G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **85**, 131, 1933.

Es kann nun für die verschiedenen Kristalle die Größe V voneinander abweichen. Ist V sehr groß, konstantes $\Delta n/n_\infty$ vorausgesetzt, dann fällt Θ mit steigender Temperatur stärker ab als bei kleinem V.

Wird V jedoch in beiden Fällen als gleich angesehen, dann vermag $\Delta n/n_\infty$ die Steilheit des Abfalls zu bestimmen. Ist der Bruch groß, so fällt Θ mit zunehmender Temperatur prozentual mehr als wenn er klein wäre.

In unserem Fall, wo V für den Cornwallkristall etwas größer als das V des Chessykristalls war (etwa 0,4 gegenüber 0,3 Volt), bleibt nur die zweite Möglichkeit. Eine Entscheidung, ob den starken Abfall ein großes Δn (gleiche Intensität der Einstrahlung vorausgesetzt) oder ein kleineres n_∞ hervorrief, kann hier im Augenblick nicht getroffen werden.

Ermüdungserscheinungen. Was bisher für uns der Erklärung des Abfalls der Kristallphotospannung mit der Zeit durch die Änderung der Temperatur im Wege stand, war einmal die Verschiedenheit des Verhaltens von Chessy- und Cornwallkristallen, andererseits aber auch die Kurvenscharen, die das Abklingen der Kristallphotospannung mit der Zeit bei täglicher Wiederholung mit halbtägigen Pausen zeigten[1]). Wie schon die früher veröffentlichte Kurve ersehen läßt[2]), setzt die gemessene Spannung bei Wiederholung am nächsten Tage bedeutend tiefer ein. Führt man diesen Versuch an einem Kristall von Chessy über Tage hin aus und verbindet die Punkte nach gleichen Meßzeiten an den verschiedenen Tagen untereinander, so erhält man gleichfalls abfallende Kurven (Fig. 6). Diese können nicht durch eine Temperaturabhängigkeit erklärt werden (man müßte denn die unzutreffende Annahme des Temperaturabfalls der Zimmertemperatur machen).

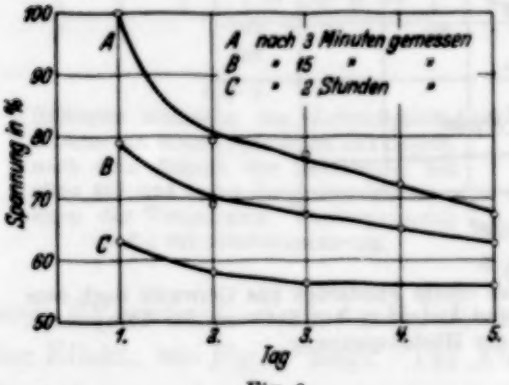


Fig. 6.
Abnahme der Kristallphotospannung mit der Zeit. Die Kurven verbinden Meßpunkte, die in ein und demselben Zeitabstand von dem täglich neuen Einsatz der Belichtung an mehreren aufeinander folgenden Tagen aufgenommen wurden. Die tägliche ununterbrochene Belichtung betrug 9 Stunden.

---

[1]) Auch Teichmann (ZS. f. Phys. **87**, 271, 1934) findet eine stärkere Abnahme des Effektes als sie der Temperaturerhöhung entspricht, erklärt sie jedoch allein durch das Auftreten einer Thermospannung. — [2]) G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **85**, 132, 1933, Fig. 1.

Zur Deutung dieses Verhaltens kann die Grenze Metall—Halbleiter verantwortlich gemacht werden, die nach der Erfahrung Teichmanns[1]) auch mit zu berücksichtigen ist. Sicher finden sich derartige Beeinflussungen nur an Stücken, die keine aufgedampfte Metallelektroden aufweisen. Da dies bei den hier zuletzt angeführten Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Fall war, so ist es durchaus möglich, daß der hier beobachtete zeitliche Abfall (Fig. 6) einer Änderung in der Übergangsschicht Metall—Halbleiter zuzuschreiben ist.

Mit den vorstehenden Angaben schließen wir vorläufig eine Reihe von Versuchen ab, trotzdem sich gerade durch die Arbeit neue Fragen gebildet haben, wie Vermutungen noch Stützen durch weitere Versuche bedürfen. Über die vorstehenden Ergebnisse muß auch noch im Hinblick auf die vorliegenden theoretischen Beziehungen näher eingegangen werden. Der anschließenden Veröffentlichung bleibt dies vorbehalten.

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. B. Gudden für die Arbeitsmöglichkeiten, wie Herrn Prof. P. Pringsheim für die Überlassung seines eigenen Quadrantelektrometers zu danken.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

[1]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 271, 1934, Fig. 6.

Zur Theorie des Kristallphotoeffektes.

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1934.)

Besprochen wird, welche Aussagen sich der klassischen Elektronentheorie und der auf Grund der Fermischen Statistik über den Kristallphotoeffekt entnehmen lassen. Der Zusammenstellung der Beziehungen für die Photospannung folgt der Vergleich mit den Ergebnissen früherer, teils fremder, teils eigener Beobachtungen. Die Frenkelsche Formel

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon}\,\frac{u_- - u_+}{u_- + u_+}\,T \ln \frac{n_b}{n_u}$$

scheint bis jetzt unter den zwanglosesten Annahmen die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes, wie auch die Beobachtungen an künstlichen Cu_2O-Proben, an denen keine Kristallphotospannung festzustellen war, zu erklären.

Die in dem vorhergehenden Aufsatz zusammen mit R. Stühler angeführten Ergebnisse waren nicht alle mit der Beziehung

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon}\,T \ln \frac{n_b}{n_u} \tag{1}$$

(n_b: Elektronenkonzentration im belichteten, n_u im unbelichteten Stück) im Einklang. Zu prüfen ist nun, ob eine der bisher aufgestellten Theorien alle Beobachtungen darzustellen vermag.

I. Die verschiedenen Beziehungen für die Kristallphotospannung.

Unter den Voraussetzungen, mit denen Drude[1]) seine Elektronentheorie aufstellte, war auch die Annahme enthalten, daß für den Fall des Temperaturgleichgewichts die mittlere kinetische Energie jedes der frei fliegenden Elektronen dieselbe und proportional der absoluten Temperatur ist:

$$^1/_2\, m_i\, u_i^2 = \alpha\, T. \tag{2}$$

Bei der Anwendung der klassischen Betrachtungsweise auf den Kristallphotoeffekt ist es nun von entscheidender Bedeutung, ob an der belichteten Stelle a) nur die Zahl der Elektronen gewachsen ist oder b) außer der Zunahme der Elektronen noch die mittlere kinetische Energie des Einzelelektrons größer geworden ist. Außer diesen Annahmen kann noch das Fehlen (Fall A) oder das Vorhandensein (Fall B) einer Sperrschicht zwischen dem Halbleiter und dem Metall vorausgesetzt werden.

---

[1]) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 566, 1900.

A. a) Wird nur eine Vermehrung der Elektronen angenommen und die kinetische Energie des einzelnen Elektrons allein durch die Temperatur bestimmt, dann haben wir bei der Belichtung des Kristalls den gleichen Zustand, wie wenn das belichtete Stück durch einen anderen Halbleiter höherer Elektronenkonzentration ersetzt würde. Es entsteht eine Kette von Leitern erster Klasse, an deren Enden keine Spannung zu erwarten ist. Diese Anschauung vertritt Deaglio[1]) und fordert deswegen elektrolytisches Verhalten des belichteten Kupferoxyduls. Daß tatsächlich unter den hier gemachten Annahmen, die sich aus der Drudeschen Theorie ergebende Beziehung für die Spannung den Wert Null ergibt, folgt aus der Formel (67) bei Drude[2]), die ursprünglich nur für die Thermospannung aufgestellt wurde.

Dieselbe Aussage ergibt sich aus der Sommerfeldschen Rechnung für die Thermospannung. Nehmen wir eine Leiterkette Metall/$\underset{R}{Cu_2O}$/$\underset{S}{Metall}$, dann ist die Spannung an den Enden des Elementes gegeben durch die Beziehung[3]) (3) + (4) für die Stellen R und S

$$\left[\frac{W_{iH}}{\varepsilon}\right]_R^S = \frac{k}{\varepsilon}\left[T\ln n - \frac{3}{2}T\ln T + T\ln\left(\frac{h^3}{G}(2\pi m k)^{-3/2}\right)\right]_R^S, \tag{3}$$

$$\Theta = -\frac{1}{2}\frac{k}{\varepsilon}(T''-T') - \frac{k}{\varepsilon}[T\ln n]_R^S + \frac{k}{\varepsilon}\int_R^S \ln n\,\frac{\partial T}{\partial x}\,\mathrm{d}x \tag{4}$$

(T': Temperatur bei R, T'': bei S).

Diese Summe (3) + (4) wird Null für $T' = T'' = T$, trotzdem n_R (die Elektronenkonzentration im Halbleiter an der Stelle R) ungleich n_S (die Elektronenkonzentration im Halbleiter an der Stelle S) ist, denn (3) und (4) liefern den gleichen Wert, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Die Kristallphotospannung läßt sich also unter diesen Annahmen nicht erklären.

b) Ein anderes Ergebnis folgt aus der Annahme verschiedener mittlerer kinetischer Energien der Einzelelektronen an einer belichteten und einer unbelichteten Stelle. In diesem Falle diffundieren die Elektronen nach den unbelichteten Stellen, bis dort die abstoßenden Kräfte derart zugenommen haben (offene Leiterkette vorausgesetzt), daß keine weitere Diffusion mehr erfolgen kann. Will man unter dieser Bedingung die Kristallphotospannung klassisch berechnen, dann muß der Ansatz (2) umgeändert und die kinetische

[1]) R. Deaglio, Atti di Torino **68**, 1, 1933; C. R. **196**, 1303, 1933; ZS. f. Phys. **83**, 179, 1933. — [2]) P. Drude, a. a. O., S. 595. — [3]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 249, 1933.

Energie nicht allein als Funktion der Temperatur, sondern noch wie (5) als die der absorbierten Lichtenergie I angesetzt werden:

$$^1/_2 m_i u_i^2 = \alpha T f(I). \tag{5}$$

Ist von vornherein stets $T = \text{const}$, so bleibt $f(I)$ als einzige Variable in der Gleichung für die Energie übrig und übernimmt somit die Rolle, die früher T hatte. Statt der Veränderlichen T ist in allen Formeln die neue Variable $f(I)$, für die Konstante α die neue Konstante αT zu setzen.

Belichten und Erwärmen einer Stelle hätte demnach den gleichen Erfolg: die Zahl der Elektronen wird vermehrt und ihre mittlere kinetische Einzelenergie vergrößert. Es braucht jedoch nicht bei gleicher Zahlvermehrung der Elektronen die mittlere Energie der Einzelelektronen um denselben Betrag zugenommen zu haben. In dem unter a) behandelten Fall wurde bei der Belichtung der Energiezuwachs als Null angenommen. Der andere Grenzfall wäre, wenn auf beiden Wegen — Belichtung und Erwärmung —, auf denen eine gleich große Vermehrung der Elektronen hervorgerufen werden kann, auch die mittlere Energie um den gleichen Betrag zunähme. Unter dieser Annahme gibt es also eine Temperaturerhöhung, die genau dasselbe bewirkt, wie die Belichtung. Wir können geradezu den belichteten Zustand durch eine Temperaturerhöhung entstanden denken und $f(I)$ durch eine Funktion der Temperatur ersetzen. Ist $T + \Delta T$ die Temperatur, die an ein- und demselben Halbleiterstück die gleiche Elektronenkonzentration hervorbringt, wie die Belichtung mit der absorbierten Energie I, dann kann wegen (5) statt $f(I)$ die Summe $(1 + \Delta T/T)$ gesetzt werden. Der Wert ΔT ist hierdurch definiert und bei Kenntnis des Verhältnisses n_b/n_u berechenbar. Wird $n_b/n_u = \sigma_b/\sigma_u$ dem Verhältnis der zugehörigen Leitfähigkeiten gesetzt, außerdem die Größe V in der einfachen Darstellung der von der Temperatur T abhängenden Elektronenkonzentration

$$n = n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$$

als bekannt angesehen, dann ist ΔT bestimmt durch:

$$\frac{n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{k(T+\Delta T)}}}{n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}} = \frac{\sigma_b}{\sigma_u}, \tag{6}$$

oder

$$\Delta T = \frac{T \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u}}{\frac{\varepsilon V}{kT} - \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u}}. \tag{7}$$

Diese Einführung der Temperatur ΔT gestattet die Benutzung der Beziehungen für die Thermospannung. Die unbelichtete Stelle des Kristalls entspricht der kalten Lötstelle des Thermoelements, für die $T = T'$ ist. Der belichtete Teil bildet die heiße Lötstelle, an der $T = T''$ wird und $T'' = T' + \Delta T$ ist.

Die Beziehung für die Thermospannung des Elements

$$\text{Metall}/\underset{R}{\overset{T'}{\text{Cu}_2\text{O}}}/\underset{S}{\overset{T''}{\text{Metall}}}$$ [1])

ist Gleichung (5)[2]). Sie lautet nach Vernachlässigung des ersten Gliedes[3])

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon} \int_{T'}^{T''} \ln \varphi \, \mathrm{d}T, \tag{8}$$

worin φ die temperaturabhängige Größe in der Darstellungsform der Elektronenkonzentration $n = n' \varphi(T)$ ist, deren Logarithmus proportional $1/T$ angenommen werden soll. Wird $n = n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ geschrieben, so ist $n' = n_\infty$ und $\varphi(T) = e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ oder Gleichung (8) wird:

$$|\Theta| = \int_{T'=T}^{T''=T+\Delta T} \frac{V}{T} \, \mathrm{d}T = V \ln \frac{T + \Delta T}{T}. \tag{9}$$

Setzt man, um diese Beziehung zu prüfen, die in Tabelle 1 der vorhergehenden Arbeit aufgeführten Meßergebnisse in (9) ein (Annahme $V = 0{,}3$ Volt), dann erhält man Werte für Θ, die praktisch von gleicher Größe wie die nach (1) (für $n_b/n_u = \sigma_b/\sigma_u$) berechneten (Spalte 4 und 5 in Tabelle 1) sind. Das läßt sich nach einer Umformung von (9) leicht erkennen.

Für kleines ΔT ist $V \ln (1 + \Delta T/T) = V \cdot \Delta T/T$. Wird hierin V aus der Gleichung (7) eingesetzt, so ergibt sich:

$$|\Theta| = \frac{k}{\varepsilon} (T + \Delta T) \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u}. \tag{10}$$

Für genügend kleines ΔT sind also (10), (9) und (1) identisch.

---

[1]) Diesen Fall streng klassisch durchzurechnen, wird hier unterlassen, da sonst die klassische Statistik auch auf die Metalle angewandt werden müßte. — [2]) ZS. f. Phys. **83**, 250, 1933. — [3]) Siehe G. Mönch u. St. Stechhöfer, ebenda **84**, 62, 1933, Anm. 2.

Da (9) das Vorzeichen der Thermospannung falsch wiedergibt[1]), außerdem Belichtung und Erwärmung experimentell gesichert im Vorzeichen entgegengesetzte Spannungswerte erzeugen, so stimmt das Vorzeichen in (9) mit dem für die Kristallphotospannung gefundenen überein. Die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffekts wird wie durch (1) richtig dargestellt.

B. Unter Annahme einer Sperrschicht zwischen Halbleiter und Metall, wie sie für die Teichmannsche Theorie notwendig ist, wird für den Fall a), wo die Belichtung eine Zahlvermehrung der Elektronen bewirken sollte, Θ klassisch gerechnet ebenso groß wie nach (4), nämlich gleich der Formel (1). Während für b), also bei Elektronenvermehrung und Energievergrößerung des Einzelelektrons sich auch klassisch wie nach (4) wiederum Gleichung (9) ergibt.

C. Bei Berücksichtigung jener Gitterstellen, von denen Elektronen abgelöst wurden (den sogenannten „Löchern") und ihrer Teilnahme an der elektrischen Leitung kommt Frenkel[2]) (in einer vorläufigen Mitteilung) zu der Beziehung

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} T \ln \frac{n_b}{n_u}, \tag{11}$$

worin u_- die Geschwindigkeit der Elektronen, u_+ die der „Löcher" ist. Vorausgesetzt wurde die gleiche Größe der Konzentrationen n_- und n_+.

II. Vergleich der Beziehungen mit den experimentellen Ergebnissen.

Temperaturabhängigkeit des Photoeffekts. Nach den Messungen von Barth und Dember[3]) nimmt die Kristallphotospannung mit fallender Temperatur für den spektralen Bereich des lichtelektrischen Maximums zu, und sinkt bei ganz tiefer Temperatur wieder. Auch Teichmann[4]) und wir stellten das Abfallen der Kristallphotospannung mit steigender Temperatur fest. Dieses Verhalten wird schon durch die Beziehung (1) beschrieben[5]). Rechnet man $\Theta = k/\varepsilon\, T \ln \sigma_b/\sigma_u$ aus unter Verwendung

---

[1]) H. Dünwald u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 467, 1932. — [2]) J. Frenkel, Nature **132**, 312, 1933. — [3]) G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933. — [4]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 264, 1934. — [5]) Die Behauptung Teichmanns, die rein elektronische Theorie verlange unter den einfachsten Annahmen eine Zunahme der Photospannung mit der Temperatur (ZS. f. Phys. **87**, 271, 1933), geht auf ein Versehen in der Diskussion der Formel (9) [Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 110, 1933] zurück, wie sich aus der Formel (2) (der englischen Arbeit), von der (9) nur eine einfache Umformung ist, zeigen läßt. Wird $n_P/n_T \gg 1$, dann geht (2), d. h. $\Theta = k\,T/\varepsilon \ln (1 + n_P/n_T)$,

der an einem Cornwall-Kristall experimentell gefundenen Abhängigkeit der Größe σ_b/σ_u von der Temperatur, so erhält man die Kurve II der Fig. 1.

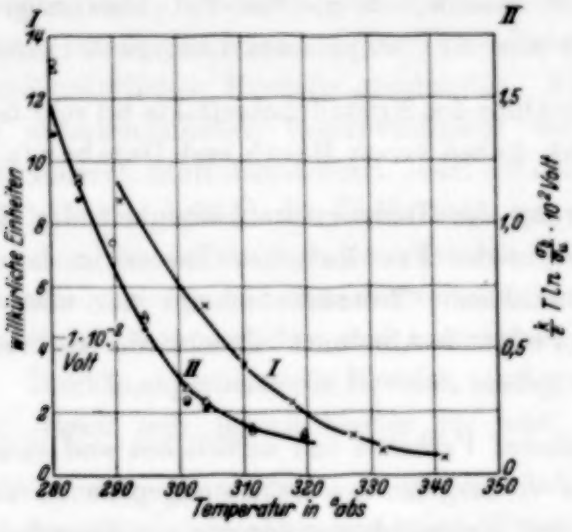


Fig. 1.

I: Von Teichmann angegebene Kurve (× × ×).

II: $k/\varepsilon\ T \ln \sigma_b/\sigma_u$ (σ_b: Leitfähigkeit im belichteten, σ_u im unbelichteten Zustand) in Abhängigkeit von T. σ_b/σ_u wurde für die verschiedenen Temperaturen an einem Cornwall Cuprit bestimmt.

Δ Δ Δ: berechnet unter Verwendung der vor der Belichtung gemessenen σ_u.

. . .: unter Verwendung der nach der Belichtung gemessenen $\bar{\sigma}_u$.

○ ○ ○: Werte, die nach (9) berechnet wurden.

Zur Gegenüberstellung zeigt die gleiche Figur die aus (7) und (9) mit Hilfe derselben Verhältnisse σ_b/σ_u berechnete Spannung Θ und die von Teich-

---

für $n_T = n_\infty\, e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ über in $\Theta = k/\varepsilon\,[T\,(\ln n_P - \ln n_\infty) + \varepsilon V/k]$, eine lineare Abhängigkeit von T der Form $AT + B$ mit stets positivem B. Wegen $n_P < n_\infty$ ist jedoch A nur negativ; außerdem muß wegen $n_P > 0$ nach (2) Θ immer positiv, also stets $|AT| < B$ sein. Bei konstantem Wert von A wächst $|AT|$, d. h. der von B abzuziehende Betrag, mit steigender Temperatur. Θ nimmt also ab, je mehr die Temperatur zunimmt. Durch Steigerung der Intensität I des Lichtes kann ich wegen $n_P = C^* I^{1/2}$ [Gleichung (5*)] n_P sehr groß, d. h. $|A|$ kleiner machen, ohne dadurch den Gang der Temperaturabhängigkeit beeinflussen zu können.

Auch für $n_P/n_T \ll 1$ fällt Θ mit steigender Temperatur. Die Reihenentwicklung von $\ln(1 + n_P/n_T)$ nach dem ersten Gliede abgebrochen ergibt n_P/n_T, dann wird

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon}\, T \frac{n_P}{n_T} = \frac{k}{\varepsilon}\, \frac{n_P}{n_\infty} \left(T\, e^{\frac{\varepsilon V}{kT}} \right),$$

worin der Faktor $e^{\frac{\varepsilon V}{kT}}$ in der Klammer mit steigender Temperatur schneller abnimmt, als der Faktor T eine Zunahme bewirkt. Für $n_P = n_T$ läßt sich dieses Verhalten ebenfalls nachweisen.

mann (a. a. O., Fig. 6) angegebene Abhängigkeit (Kurve I) der Kristallphotospannung von der Temperatur. Die Form der nach (1) berechneten Abhängigkeit ist dieselbe, wie die von Teichmann gemessene. Die Beziehung (1) gibt also die Temperaturabhängigkeit richtig wieder.

Wie die Abnahme des Kristallphotoeffekts bei sehr tiefen Temperaturen zu verstehen ist, haben schon Barth und Dember (a. a. O.) ausgeführt.

Die Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffekts ist also nicht allein der Frenkelschen Theorie in der Teichmannschen Auslegung vorbehalten. Trotzdem scheint mir aber das Frenkelsche Ergebnis, wie der folgende Abschnitt zeigen wird, eine besonders bestechende Darstellung zu geben.

Unterschiedliches Verhalten von natürlichen und künstlichen Kristallen. Von den in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Versuchsergebnissen ist das Fehlen der Kristallphotospannung am künstlichen Cu_2O von besonderem Interesse.

Um dieses Ergebnis zu deuten, können die verschiedenen Theorien herangezogen werden, die hierfür angemessene Erklärungen geben können, ohne daß im Augenblick das Versuchsmaterial für eine bestimmte Theorie sprechen würde.

a) Vom Standpunkt der klassischen Elektronentheorie könnte man sagen, die fehlende Spannung sei das normale zu erwartende Ergebnis Die an den natürlichen Kristallen gefundene Spannung muß dann Grenzflächeneffekten, sekundären Volumeneffekten oder beiden gleichzeitig, die mit den Ansätzen für die Theorie nicht erfaßt werden können, zugeschrieben werden.

b) Nach der Teichmannschen Theorie kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis. Es wird nur der „sekundäre Effekt" in Form einer Sperrschicht zwischen Metall und Halbleiter festgelegt, der für das Zustandekommen der Kristallphotospannung unbedingt erforderlich ist. Wird sie für die natürlichen Kristalle angenommen, dann tritt hier der Effekt auf; fehlende Spannung bedeutet dann fehlende Sperrschicht.

c) Nach Frenkel gilt die Beziehung (11). Wird für den natürlichen Kristall $u_+ \neq u_-$ vorausgesetzt, dann gibt (11) einen endlichen Wert. Hingegen wird (11) für $u_+ = u_-$ gleich Null. Bei den künstlichen Proben erklärt die Annahme von gleicher Geschwindigkeit der „Löcher" und Elektronen das Fehlen einer Kristallphotospannung.

Mir erscheint die Deutung nach der Frenkelschen Theorie besonders bestechend. Während vom klassischen Standpunkt aus die an den natürlichen Stücken beobachtete Spannung erst durch neue Zusatztheorien erklärt werden kann, erfaßt die Frenkelsche Darstellung das Verhalten der künstlichen und natürlichen Kristalle gleichzeitig. Außerdem ist die Vorstellung einer unterschiedlichen Geschwindigkeit der „Löcher" für den einen und den anderen Stoff leicht vorstellbar. Werden doch an den verschiedenen Cu_2O-Proben sich in der Größe sehr unterscheidende n_∞- und V-Werte gefunden, die auf einen anderen inneren Aufbau hindeuten. Nach dieser Feststellung ist die Annahme der verschiedenen Geschwindigkeiten der „Löcher" in den künstlichen und natürlichen Kristallen nicht mehr fernliegend. Direkte experimentelle Beweise, etwa unter Verwendung des Hall-Effektes, lassen sich jedoch hierfür bis jetzt nicht angeben.

Zusammenfassend wäre demnach zu vermuten, daß im natürlichen Kristall eine besondere, aber nicht näher angebbare Gitterstruktur (Fremdeinschlüsse, Zahl der Störstellen) vorliegt, die die Wanderungsgeschwindigkeit der „Löcher" verkleinert und die schließlich eine Verschiedenheit von u_+ und u_- hervorruft, während im künstlichen reinen Cu_2O die Geschwindigkeiten u_+ und u_- nicht wesentlich verschieden voneinander sind.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

Über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ Å und das Kernmoment der Cäsiumatome.

Von **Hans Barth** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Es wurde das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten von $\lambda = 4555$ Å des Cäsiums photographisch-photometrisch gemessen und der Wert $1{,}41 \pm 0{,}05$ gefunden. Hieraus ergibt sich das Kernmoment des Cs-Atoms zu $i = \frac{5}{2}$.

§ 1. Plan der Untersuchung.

Die Messung des Intensitätsverhältnisses der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ Å wurde auf Anregung von Herrn Dr. W. Schütz ausgeführt, um erstens als Unterlage zu einer genauen Bestimmung der natürlichen Linienbreite aus der Gesamtabsorption[1]) zu dienen, und zweitens, um auf einem bisher noch nicht beschrittenen Wege das Kernmoment der Cäsiumatome zu ermitteln[2]). Eine der Hauptschwierigkeiten der Untersuchung besteht darin, die Komponenten genügend aufgelöst zu erhalten. Die geplante Ausdehnung der Versuche auf die übrigen Serienglieder und Alkalimetalle mußte daher mit Rücksicht auf die begrenzte Leistungsfähigkeit unserer optischen Hilfsmittel zunächst zurückgestellt werden. Eine weitere Schwierigkeit bietet die Beeinflussung des Intensitätsverhältnisses durch die Selbstabsorption der Linien in der Lichtquelle. Dieser Einfluß kann durch geeignete Versuchsbedingungen weitgehend herabgesetzt werden; der verbleibende Rest muß jedoch seiner Größe nach ermittelt werden. Da die Linien mit dem Grundzustand kombinieren, so läßt sich die Selbstabsorption aus der Dampfdichte und der bekannten Oszillatorenstärke des betreffenden Überganges ermitteln. Die Untersuchung erfordert dann lediglich eine Lichtquelle mit gut definierter Dampfdichte und Dicke der leuchtenden Schicht.

§ 2. Versuchsanordnung.

1. Beschreibung der Lichtquelle. Als Lichtquelle diente eine Lampe mit Außenelektroden und Hochfrequenzentladung, wie sie ähnlich von Jackson[3]) zum Nachweis der Cäsiumhyperfeinstruktur benutzt worden ist.

---

[1]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930; ZS. f. Astrophys. **1**, 300, 1930. — [2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930. — [3]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 432, 1928.

Die Form der aus Supremaxglas hergestellten Röhre ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Um die 4 cm weiten Rohrteile E sind Messingbleche als Elektroden gelegt. Das engere Verbindungsstück ist bis auf 0,5 cm innere Weite flachgequetscht und dessen Begrenzungsflächen senkrecht zur Beobachtungsrichtung sind so eben als möglich gemacht. Für einige Aufnahmen wurde auf der der abbildenden Linse gegenüberliegenden Seite des Rohres ein Spiegel angebracht, der eine Verdoppelung der leuchtenden Schicht herbeiführte. Wenn sich auch in unserem Falle der Wirkungsgrad dieser Einrichtung nur abschätzen ließ, lieferten solche Aufnahmen doch eine erwünschte Kontrolle für die berechnete Selbstabsorption.

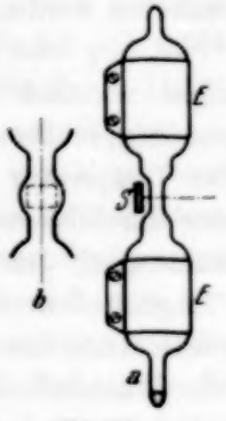


Fig. 1.

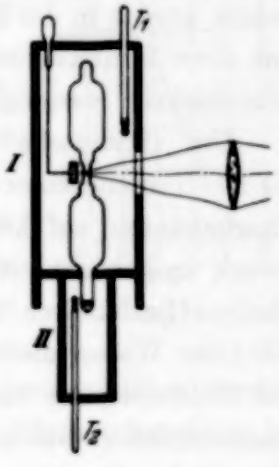


Fig. 2.

Das Rohr wurde zunächst evakuiert und ausgeheizt. Dann wurde Cäsium durch einen Ansatz mit mehreren Einschnürungen hindurch in das Rohr destilliert, danach spektroskopisch geprüftes Helium bei etwa 2 mm Druck eingefüllt und schließlich das Rohr von der Apparatur abgeschmolzen.

Zur Einstellung geeigneter Cäsiumdampfdrucke wurde das Entladungsrohr in einen elektrischen Doppelofen eingebaut (Fig. 2).

Der Teil I enthielt das eigentliche Entladungsrohr, von dem ein Ansatz in den unteren Teil II des Ofens hineinragte. Die Temperatur betrug oben etwa 130° C, unten etwa 75° C. Metallisches Cäsium befand sich nur im untersten Teil des Ansatzes. Die Temperatur dieser Stelle wurde mit einem Thermometer T_2 bestimmt und aus dieser und der Temperatur des Dampfraumes I die Dampfdichte berechnet. Zur Erzeugung der elektrischen Schwingungen diente ein 0,5 kW-Senderohr von Telefunken in der bekannten Dreipunktschaltung. Der Generator war auf eine Wellenlänge von etwa 300 m abgestimmt und induktiv mit einer Teslaspule gekoppelt, deren Enden zu den Elektroden des Entladungsrohres führten.

2. Optische Anordnung. Zur Auflösung der Hyperfeinstrukturen diente ein Hilgersches Stufengitter von 33 Platten, das von P. P. Koch[1]) eingehend untersucht und beschrieben worden ist. Abgesehen von einem schwachen diffusen Hintergrund zwischen den beiden Hauptmaxima in der ersten Doppelordnungsstellung ist es nach Kochs Beobachtungen praktisch frei von Geistern. Einige Versuche an einfachen Spektrallinien führten zu dem gleichen Ergebnis und zeigten, daß das Gitter inzwischen keine Veränderung seiner Güte erfahren hat. Die Vorzerlegung geschieht durch ein Prisma mit konstanter Ablenkung. Zur photographischen Aufnahme konnte in das Fernrohr hinter dem Glasplattensatz ein Kameratubus mit einer Konkavlinse eingeschoben werden, der die Brennweite des Fernrohrobjektivs verlängerte.

Um thermische Störungen während der Expositionszeiten von 30 bis 60 Minuten Dauer zu vermeiden, mußte der Glasplattensatz durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten werden. Zu diesem Zweck umgab ein von Wasser durchflossener doppelwandiger Kasten mit planen Glasfenstern im Strahlengang den Plattensatz. Ein Gefäß mit 300 Liter Wasser diente als Trägheitsthermostat und steckte in einer Kiste mit Holzwolle, die zur Wärmeisolation diente. Zur Vermeidung von Verdunstungskälte wurde auf die Wasseroberfläche eine Ölschicht gegossen. Eine kleine Pumpe schaffte das Wasser von hier in ein höher liegendes kleineres Gefäß, aus dem es direkt in den großen Behälter zurückfließen konnte. Der Kasten mit dem Stufengitter war an diese beiden Gefäße parallel zum direkten Rücklauf angeschlossen. Auf diese Weise konnte vermieden werden, daß sich Stöße von der Pumpe auf die optische Anordnung übertrugen. Mit dieser Einrichtung konnten die Temperaturschwankungen des Thermostatenwassers während der Aufnahmen unter $^2/_{100}$ Grad gehalten werden.

3. Einfluß der Einstellung des Stufengitters auf die beobachteten Intensitäten. Die Intensitätsverteilung im Spektrum des Stufengitters entspricht der Kurve Fig. 3, die durch die Gleichung

$$J = J_0 \frac{\sin^2 \varkappa}{\varkappa^2} \tag{1}$$

Bezeichnungen: J = Intensität des unter dem Winkel φ gebeugten Lichtes.
J_0 = maximale Intensität (für $\varphi = 0$),
$\varkappa = \pi \dot{\varphi} \cdot s/\lambda$,
φ = Beugungswinkel,
s = Stufenhöhe,
λ = Wellenlänge

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **34**, 384, 1911.

dargestellt wird. Zwei von Natur gleichstarke Linien kommen also nur dann mit gleicher Intensität zur Abbildung, wenn sie symmetrisch zum Maximum $\varphi = 0$ gleich weit entfernt liegen. Wenn diese Bedingung nicht streng erfüllt ist, beeinflußt das Gitter das Intensitätsverhältnis. Fig. 3 zeigt die Größenverhältnisse des Effektes im vorliegenden Fall. Das Dispersionsgebiet des Gitters ist für diese Wellenlänge $\Delta\lambda = 0{,}307$ Å, umfaßt also den Winkelbereich $0 < \varphi < 4{,}89 \cdot 10^{-4}$. Der Abstand der beiden Komponenten beträgt in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen[1]) nach unserer Messung 0,06 Å. Wird die eine Linie genau in der Hauptordnungsstellung $\varphi = 0$ beobachtet, erscheint die zweite unter dem Winkel $\varphi = 0{,}956 \cdot 10^{-4}$. Ihre Intensität ist dann nach Fig. 3 um 11,5% gegen die der anderen Komponente geschwächt.

Fig. 3.

Durch einige Aufnahmen der Hyperfeinstruktur bei verschiedenen Stellungen des Stufengitters wurde die Änderung des Intensitätsverhältnisses mit dem Winkel kontrolliert. Die Abweichungen von der exakten Mittelstellung konnten selbstverständlich kleiner gehalten werden als im gezeichneten Fall. Ihr Einfluß auf die *Einzel*ergebnisse kann nur im ungünstigsten Fall bis zu 10% betragen haben.

§ 3. Auswertung der Aufnahmen.

1. Photographisch-photometrisches Intensitätsmeßverfahren. Die ersten Intensitätsmessungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Durch eine teilweise geschwärzte Diapositivplatte, die unmittelbar vor der photographischen Platte angebracht war, wurde die obere Hälfte jeder Aufnahme soweit abgeschwächt, daß die stärkere Linie im oberen Teil des Bildes die gleiche Schwärzung zeigte wie die schwächere Komponente im ungeschwächten, unteren Teil der Aufnahme.

Die relative Durchlässigkeit der betreffenden Stelle der Abschwächerplatte wurde dann mit Photozelle und Monochromator für die Wellenlänge 4555 Å bestimmt und hieraus das Intensitätsverhältnis der Linien ermittelt. Wegen der erheblichen Lichtzerstreuung in der Schicht der Abschwächerplatte haftet jedoch der Methode eine gewisse Unsicherheit an, die Anlaß gab, die Auswertung späterer Aufnahmen mit Hilfe aufgedruckter Intensitätsmarken vorzunehmen. Diese Marken wurden mit einem Platin-Stufen-

[1]) D. A. Jackson, l. c.

abschwächer von Zeiss hergestellt, der mit Hilfe einer Projektionsanordnung nach Dorgelo[1]) auf den Eintrittsspalt der Vorzerlegung des Stufengitters abgebildet war.

Die relative Durchlässigkeit der Abschwächerstufen für $\lambda = 4555$ Å wurde zunächst am Austrittsspalt eines Monochromators mit Hilfe einer Photozelle bestimmt. Bei dieser Anordnung war der Abschwächer unmittelbar vor der Photozelle angeordnet, so daß das etwa in den Abschwächerstufen zerstreute Licht mit zur Messung gelangte. Zur Kontrolle des Einflusses der Art der optischen Abbildung wurde dann noch der Abschwächer mit der Projektionsanordnung auf den Eintrittsspalt abgebildet und nochmals durchgemessen, wobei gestreutes Licht nun nicht mehr zur Photozelle gelangen konnte. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der beiden Messungen. Für die Auswertung der Aufnahmen sind die Unterschiede in den beiden Reihen unerheblich. Es wurden die Mittelwerte benutzt.

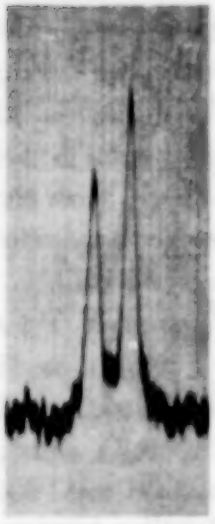


Fig. 4. Photometerkurve (Originalgröße).

Von den Aufnahmen mit Intensitätsmarken wurden Schwärzungskurven mit einem lichtelektrischen Registrierphotometer nach Koch hergestellt. Der Spalt des Photometers wurde möglichst eng gewählt, er blendete am Ort der Platte einen Bereich von 0,005 mm Breite und 1 mm Höhe aus. Die scheinbare Breite der Linien betrug etwa $^1/_{10}$ mm. Fig. 4 gibt eine Photometerkurve der Hyperfeinstruktur.

Tabelle 1.

Durchlässigkeit der Abschwächerstufen in % für $\lambda = 4555$ Å.

Direkt vor der Photozelle	In Projektionsabbildung
61	62
46,5	48,2
32,2	32,6
20,7	20,2

Da die Breite der Linien durch den Apparat gegeben und daher sicher bei beiden Linien die gleiche war, wurden als Maß für die relativen Intensitäten die Maxima gewählt und deren Höhen mit Hilfe der aufgedruckten Marken im Intensitätsmaß ausgewertet. Das Ausplanimetrieren der ganzen Intensitätsflächen erwies sich als unsicher. Einige Kontrollen mit dieser, eigentlich

[1]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1922; Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

korrekteren Art der Intensitätsbestimmung, führten zu keinem Widerspruch mit dem anderen Verfahren, so daß es uns zulässig erschien, dieses beizubehalten.

2. Berechnung des Einflusses der Selbstabsorption. Die Berechnung des Einflusses der Selbstabsorption auf das gemessene Intensitätsverhältnis knüpft an die von Reiche[1]) vorgenommene Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes auf Spektrallinien an. Danach ist das Verhältnis des spektralen Emissionsvermögens und des spektralen Absorptionsvermögens einer leuchtenden Schicht im Bereich einer einfachen und schmalen Spektrallinie konstant und unabhängig von der Schichtdicke.

$$\frac{E_\lambda \, d\lambda}{A_\lambda \, d\lambda} = \text{const.}$$

Daraus folgt, daß auch die Gesamtintensität einer von einer endlichen Schicht emittierten Spektrallinie der Gesamtabsorption dieser Schicht für das gleiche Wellenlängenintervall proportional ist. Die Konstante ist durch die Anregungsbedingungen gegeben. Die Gesamtabsorption A hängt wesentlich davon ab, ob die Dispersion des Absorptionskoeffizienten durch Strahlungs- bzw. Stoßdämpfung allein oder durch Dopplereffekt allein oder durch beide Einflüsse gemeinsam bestimmt ist. Für die beiden ersten Fälle ist die Abhängigkeit der Gesamtabsorption von der Dichte der Dispersionselektronen und der Schichtdicke von Ladenburg und Reiche[2]) für den dritten, praktisch wichtigsten Fall, von Schütz[3]) berechnet und graphisch dargestellt worden.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß im vorliegenden Fall die in Frage kommende Gesamtabsorption A im unteren Teil der von Schütz berechneten Kurven liegt. Es gilt demnach die unter Annahme der Dopplerverteilung gültige Näherungsformel[2]):

$$\frac{A}{J_0} = R = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N f l \left(1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{3!\sqrt{3}} - \cdots (-1)^n \frac{C^n}{n!\sqrt{n}}\right)$$

$$= \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N f l \cdot S, \quad (2)$$

wobei

$$C = \frac{2\pi e^2}{mcb} \sqrt{\pi} \cdot N f l \quad \text{und} \quad b = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}}.$$

[1]) F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3–21, 1913. — [2]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913. — [3]) W. Schütz, l. c.

Bezeichnungen: N = Anzahl der Atome im Kubikzentimeter.
f = Stärke der Ersatzoszillatoren mit der Eigenfrequenz ω_0.
l = Schichtlänge.
$\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda}$ = Eigenfrequenz.
c = Lichtgeschwindigkeit.
b = Dopplerbreite der Atome mit der Masse M bei der Temperatur T.

Ist das *wahre* Intensitätsverhältnis $V = \frac{(Nf)_1}{(Nf)_2}$, so ist nach (2) das *scheinbare* Intensitätsverhältnis

$$V_s = \frac{R_1}{R_2} = \frac{(Nf)_1}{(Nf)_2} \cdot \frac{S_1}{S_2} = V \cdot \frac{S_1}{S_2} \tag{3}$$

und

$$\boxed{V = V_s \frac{S_2}{S_1}} \,. \tag{4}$$

Zur Festellung der Summen S_1 und S_2 brauchen wir wenigstens ungefähre Werte für die Anzahl der den einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten zugeordneten Dispersionselektronen: Nf_1 und Nf_2. Die Gesamtzahl für beide Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur (T) des Cäsiumkondensates entnehmen wir der Formel (5)

$$\lg \varrho = \lg \frac{4\pi e^2}{m} Nf = -\frac{3649}{T} - \log T + 33{,}15 \tag{5}$$

und verteilen sie nach Formel (6)

$$Nf_1 = Nf \frac{V_s}{V_s + 1}; \qquad Nf_2 = Nf \frac{1}{V_s + 1} \tag{6}$$

auf die beiden Komponenten. Die Verwendung des scheinbaren Intensitätsverhältnisses ist hier erlaubt, weil es sich nur um die Ermittlung einer Korrektionsgröße handelt. Die Formel (5) wurde von Minkowski und Mühlenbruch[1]) aus Beobachtungen der selektiven Magnetorotation im gesättigten Cs-Dampf am Rande der Linie 4555 Å abgeleitet. Die zugrunde gelegten Messungen schließen unmittelbar an das Temperaturintervall unserer Versuche an, so daß kein Bedenken gegen die Anwendung der Formel besteht. Für die nach (5) und (6) berechneten und auf den Einfluß der Überhitzung des Dampfes im oberen Teil des Ofens korrigierten Werte Nf_1 und Nf_1 entnehmen wir die Summen S_1 und S_2 einer Tabelle von Ladenburg und Levy[2]).

[1]) R. Minkowski u. W. Mühlenbruch, ZS. f. Phys. **63**, 198, 1930. — [2]) R. Ladenburg u. S. Levy, ebenda **65**, 204, 1930.

3. Kontrolle der Ergebnisse durch Messungen bei doppelter Schichtdicke. Eine exakte Berechnung der Vergrößerung der Absorption durch Spiegelung der Schicht, wie sie von Kohn und Jakob[1]) an gefärbten Flammen durchgeführt wurde, stößt in unserem Fall wegen der Unvollkommenheit der die leuchtende Schicht begrenzenden Glasflächen auf Schwierigkeiten. Die auf S. 273 geschilderte Methode gibt jedoch auch hier wenigstens qualitativ eine willkommene Prüfung der Ergebnisse.

Bei vollkommener Spiegelung verhalten sich die Helligkeiten der einfachen Schicht E und der doppelten Schicht E' wie die entsprechenden Gesamtabsorptionen, also

$$\frac{E'}{E} = k = \frac{R'}{R} = 2 - A_l,$$

wo A_2 = Linienabsorption. Nach dem Vorangehenden (S. 278) ist dann

$$\frac{R'}{R} = k = 2\,\frac{S_1}{S_{0,5}}.$$

Mit Rücksicht auf den Lichtverlust eines unvollkommenen Spiegels mit dem Reflexionsvermögen ϱ ist nach Jakob

$$E' = E + E\cdot\varrho - E\cdot\varrho\cdot A_l$$

und da $2 - A_l = k$

$$E' = (\varrho k + 1 - \varrho)\,E,$$

also ist

$$\frac{E'}{E}\cdot\frac{1}{\varrho} - \frac{1-\varrho}{\varrho} = k.$$

Aus (4) berechnet sich k zu $S_1/S_{0,5}$, wenn S_1 und $S_{0,5}$ die zu C bzw. $C/2$ gehörigen Werte sind. Für das Intensitätsverhältnis des Hyperfeinstrukturdubletts ist dann

$$\frac{E_1'}{E_2'} = \frac{E_1}{E_2}\,\frac{\varrho\,(k_1 - 1) + 1}{\varrho\,(k_2 - 1) + 1}. \tag{7}$$

E_1'/E_2' ist das auf den Aufnahmen mit gespiegelter Schicht gemessene scheinbare Intensitätsverhältnis. $E\cdot\varrho$ ist der Bruchteil des rückwärts austretenden Lichtes, der infolge der Spiegelung die emittierende Schicht wieder erreicht. Das Reflexionsvermögen des Spiegels selbst ist ungefähr 72%. Rechnet man den Lichtverlust durch Reflexion und Zerstreuung beim zweimaligen Durchsetzen der hinteren Wand der Kapillare zu 12%, so ergibt sich der Reflexionskoeffizient des ganzen Systems zu etwa $\varrho = 0{,}6$.

[1]) H. Jakob, Ann. d. Phys. **86**, 449, 1928.

Wenn die Berechnung der Absorption nach Gleichung (2), S. 277 zulässig ist, müssen also die Aufnahmen mit Spiegel, wenn sie nach Gleichung (7) auf die einfache Schichtdicke umgerechnet werden, das gleiche Intensitätsverhältnis liefern, wie es aus den Aufnahmen ohne Spiegel unmittelbar gemessen wird.

§ 4. Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von acht Aufnahmen, die in der ersten, orientierenden Art ausgewertet wurden (vgl. S. 275).

Tabelle 2.

Nr.	T_b	T_d	V doppelte Schicht	V einfache Schicht	V korr.
26	368	426	—	1,35	1,68
28	376	409	—	1,25	1,44
30	376	414	—	1,19	1,37
39	347	398	—	1,54	1,59
41	350	405	—	1,56	1,61
42	351	404	1,32	1,33	1,38
43	355	428	—	1,36	1,43
44	355	426	1,27	1,29	1,35
				Mittel: 1,36	1,48

T_b und T_d sind die Temperaturen des Bodenkörpers bzw. des Dampfraumes. Die Aufnahmen Nr. 42 und 44 sind mit Spiegelung gemacht und die beobachteten Werte unter „V doppelte Schicht" angegeben. Durch Rechnung nach Gleichung (7) sind die entsprechenden Werte für die einfache Schicht ermittelt und rechts daneben eingetragen. Die übrigen Aufnahmen unter „V einfache Schicht" sind ohne Spiegel gemacht. Unter „V korr." sind die in der auf S. 278 angegebenen Weise auf kleine Schichtdicken reduzierten Intensitäten angegeben. Die Mittelwerte decken sich im wesentlichen mit den später gemessenen Werten. Die Aufnahmen sollen jedoch nur als orientierende Messungen gewertet sein, über deren Fehlergrenze bestimmte Angaben schwer möglich sind (vgl. S. 275).

Die Tabelle 3 enthält die Auswertung von acht Aufnahmen mit Intensitätsmarken.

Die Schichtdicke l war hier 0,5 cm. T_b und T_d haben die gleiche Bedeutung wie früher. V_s ist das aus der Photometerkurve ermittelte Intensitätsverhältnis. Zur Berechnung des wahren Intensitätsverhältnisses genügt die erste Näherung von (2) nur bei den niedrigsten Temperaturen.

Tabelle 3.

Nr.	T_b	T_d	V_e	ΔV_e	V	ΔV
8a	349,5	401	1,35	— 0,01	1,40	— 0,01
8b	349,5	401	1,37	+ 0,01	1,42	+ 0,01
14a	350	411	1,51	+ 0,15	1,58	+ 0,17
14b	355	424	1,42	+ 0,08	1,50	+ 0,09
3a	351	421	1,42	+ 0,08	1,48	+ 0,07
2a	352	425	1,23	— 0,13	1,26	— 0,15
2b	352	425	1,23	— 0,13	1,26	— 0,15
		Mittel:	**1,36**		**1,41**	
11b	369	437	1,26		1,39	— 0,02

Bei den meisten Aufnahmen mußten höhere Glieder herangezogen werden. Die nach Formel (2) berechneten, wahren Intensitätsverhältnisse sind in der Tabelle unter V eingetragen. Ihr Mittelwert beträgt 1,41. Die Abweichungen der Einzelaufnahmen liegen mit einer Ausnahme innerhalb einer Fehlergrenze von 11%. Der Einfluß der Selbstabsorption beträgt etwa 5%.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse von vier Aufnahmen mit Spiegelung der Schicht, die ebenfalls mit Intensitätsmarken ausgewertet wurden.

Tabelle 4.

Nr.	T_b	T_d	V_d doppelte Schicht	V_e einfache Schicht	V korr.
3b	351	421	1,28	1,30	1,34
4a	354	417	1,32	1,34	1,40
4b	354	417	1,33	1,35	1,41
11a	369	437	1,22	1,25	1,38
		Mittel:	1,29	1,33	1,38

Zu jeder Beobachtung ist nach Gleichung (2) und (7) das Intensitätsverhältnis V_e für die einfache Schicht berechnet. Die letzte Rubrik enthält die mit Berücksichtigung der Absorption berechneten wahren Intensitätsverhältnisse $V_{\text{korr.}}$. Die Übereinstimmung von V_e bzw. $V_{\text{korr.}}$ mit den entsprechenden Werten der Tabelle 3 ist gut. Die Unterschiede zwischen der doppelten und der einfachen Schicht sind kleiner als die vermutliche Fehlergrenze der Einzelmessungen. Die Korrektur für die Absorption ist also jedenfalls nicht zu klein angenommen worden.

Die meisten Aufnahmen sind in einem Temperaturintervall $T_b = 350$ bis 355^0 abs. gemacht. Die entsprechenden Werte von Nfl sind für die einfache Schicht $2{,}00 \cdot 10^{10}$ bzw. $2{,}76 \cdot 10^{10}$, und die Absorptionswerte liegen in erster Näherung noch gut im Bereich geringer Abweichungen

vom linearen Grenzgesetz für dünne Schichten (vgl. die Kurve von W. Schütz, l. c. S. 686).

Es erschien interessant zu prüfen, ob die Anwendung der Rechnung auch für größere Absorptionsbeträge noch zulässig ist. Als Kontrollaufnahmen an der Grenze des Übergangsgebietes sind die Aufnahmen 11a und 11b bei 369° abs. gemacht (Tabelle 3 bzw. 4). Nfl ist hier $6{,}7 \cdot 10^{10}$ für die einfache bzw. $13{,}4 \cdot 10^{10}$ für die doppelte Schicht. Die Übereinstimmung mit den Mittelwerten ist hier besonders gut. Infolge der größeren Helligkeit der Lichtquelle bei diesen Temperaturen sind die Apparatfehler bei diesen Aufnahmen wesentlich kleiner, während der Absorptionseinfluß hier etwa 10% beträgt. Es scheint also auch aus diesen Aufnahmen hervorzugehen, daß die Voraussetzungen für die Rechnung in der Lampe genügend erfüllt waren.

§ 5. Diskussion des Ergebnisses.

Nach Fermi[1]) besteht zwischen der Größe des Kernmoments i und dem Intensitätsverhältnis V der Hyperfeinstrukturkomponenten die Beziehung $V = \frac{i+1}{i}$. Mit dem beobachteten Wert $V = 1{,}41$ ist das Kernmoment $i = {}^5/_2$ am verträglichsten. Die Abweichung vom theoretischen Wert $V = 1{,}40$ wird von der Fehlergrenze eingeschlossen. Für das Verhältnis des Bohrschen Magnetons zum magnetischen Moment des Kerns ergibt sich dann $\mu_0/\mu = 1170$.

Der Wert $i = {}^5/_2$ ist kleiner als die von anderen Autoren aus der Zahl und der Aufspaltung der Hyperfeinstrukturkomponenten ermittelten Werte. Jackson vermutete zunächst einen Wert $i = {}^1/_2$[2]) und nimmt auf Grund späterer Versuche[3]) i zu ${}^9/_2$ oder größer an. Nach Kopfermann[4]) ist $i = {}^7/_2$ oder ${}^9/_2$. Diesen Werten würden die Intensitätsverhältnisse $V = 1{,}29$ bzw. $1{,}22$ entsprechen. So niedere Werte treten in den vorangehenden Tabellen nur in den Einzelergebnissen gelegentlich auf. Sie erscheinen jedoch schon mit den unkorrigierten Mittelwerten nicht mehr verträglich.

Es scheint demnach beim Cäsium eine Diskrepanz zwischen den nach der Intervallregel ermittelten Werten des Kernmoments und den aus den Intensitäten berechneten Werten zu bestehen, die noch der Aufklärung bedarf.

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930. — [2]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 1928. — [3]) D. A. Jackson, Nature **127**, 924, 1931. — [4]) H. Kopfermann, Naturwissensch. **19**, 675, 1931, Nr. 31.

Nachschrift bei der Drucklegung. Inzwischen ist eine Arbeit von Venkatesachar[1]) erschienen, der das Intensitätsverhältnis von $\lambda = 4555$ Å gleichfalls aber nach einer anderen Methode gemessen hat. Er fand unsern Wert $V = 1{,}4$ bzw. $i = {}^5/_2$ bestätigt.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität München 1931/32 ausgeführt. Äußere Gründe haben die Drucklegung bis jetzt verzögert. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich für das große der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für deren Unterstützung mit den Mitteln des Instituts. Herrn Prof. E. Rüchardt danke ich für wertvolle Diskussionen.

Zu großem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. W. Schütz für die Anregung zu diesen Versuchen verpflichtet, sowie für seine stets fördernde und unterstützende Anteilnahme an deren Verlauf. Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*, deren Herrn Prof. Schütz zur Verfügung gestellte Mittel ich mitbenutzen durfte, sei ebenfalls an dieser Stelle gedankt.

München, den 25. Juli 1934.

---

[1]) B. Venkatesachar u. L. Libaya, S.-A. Current Science **1**, 303, 1933, Nr. 10.

Austauschprobleme und zweite Quantelung.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 3. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die wellenmechanischen Austauschprobleme eine sehr vereinfachte Behandlung gestatten bei Benutzung der Methode der zweiten Quantelung.

§ 1. Bekanntlich kann das Mehrkörperproblem der Quantenmechanik nach zwei äußerlich sehr verschiedenartig erscheinenden, tatsächlich aber mathematisch äquivalenten Methoden behandelt werden. Für den uns hier beschäftigenden Fall eines Mehrkörperproblems mit Teilchen, die dem Pauli-Verbot unterworfen sind, kommt einerseits die von Heisenberg und Dirac angegebene Methode der antisymmetrischen Wellenfunktionen im mehrdimensionalen Koordinatenraume in Betracht, andererseits die Methode der gequantelten Wellen („zweite Quantelung") in der von Wigner und dem Verfasser angegebenen Gestalt[1]).

Die „Austauschprobleme", wie sie insbesondere in der *Chemie* in mannigfachen Formen auftreten, sind bislang nur nach der ersteren Methode behandelt worden, zunächst bekanntlich (Wigner, Neumann und anschließende Untersuchungen) unter Heranziehung des vollständigen Apparates der Darstellungstheorie der Gruppen; später (Dirac, Slater, Born) unter Verwendung von Überlegungen, die zusammenfassend gekennzeichnet werden können als diejenigen Kapitel der Darstellungstheorie, welche nach Ausscheidung aller für den physikalischen Zweck nicht unmittelbar benötigten Abschnitte dieser Theorie übrig bleiben. Obwohl die auf diese Weise erzielte Vereinfachung recht frappant erscheint, so bleibt doch immer noch ein umfangreicher und komplizierter mathematischer Apparat notwendig auch für die vereinfachte Theorie, insbesondere, wenn man wirklich befriedigende mathematische Beweise geben und sich nicht darauf beschränken will, Aussagen anschaulich oder glaubhaft zu machen, deren vollständigen *Beweis* man dann doch der systematischen Darstellungstheorie überläßt.

Es liegt nun nahe, zu fragen, wie sich dieselben Dinge von der Methode der zweiten Quantelung aus gestalten; und es liegt sogar der Verdacht nahe, daß vielleicht eine erhebliche Ersparung an mathematischen Hilfsmitteln erzielt werden könnte, nachdem einmal der mathematisch nichttriviale Übergang von der Koordinatenraummethode zur Methode der gequantelten

[1]) P. Jordan u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928.

Wellen vollzogen ist. Die genauere Untersuchung bestätigt diesen Verdacht. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die bekannte Diracsche Formel[1])

$$V = V_1 - \tfrac{1}{2} \sum_{r<s} V_{rs} \{1 + \mathfrak{s}_r \mathfrak{s}_s\}, \tag{1}$$

bzw. eine damit ohne weiteres äquivalente Formel, auf Grund der Methode der zweiten Quantelung durch einige ganz primitive Rechenoperationen hergeleitet werden kann, während sie bei Dirac als Ergebnis immerhin doch noch recht umfangreicher Untersuchungen über Permutationen und ihre Darstellungen erscheint.

§ 2. Wir betrachten ein Mehrelektronenproblem mit einer als variabel und als q-Zahl aufgefaßten Anzahl N von Elektronen. Diese Zahl N soll eine Diagonalmatrix sein, und wir betrachten zunächst den Eigenwert 1 von N, d. h. den Spezialfall des *Einelektronproblems.*

Die Energie für das Einelektronproblem sei die *Diagonalmatrix*

$$H^0_{r\varrho\, t\tau} = \delta_{rt}\, \delta_{\varrho\tau}\, W^0_r. \tag{2}$$

Die Energie soll *unabhängig* sein von der *Spinvariablen* des Elektrons, doch soll *sonst keinerlei Entartung* beim Einelektronproblem bestehen. Jeder Energiewert W^0_r bedeutet also einen stationären Zustand vom statistischen Gewichte 2; die lateinischen Indizes laufen von 1 bis ∞; die griechischen, dem Spin entsprechenden, von 1 bis 2.

Betrachten wir nun das *Zweielektronenproblem*, so soll eine Wechselwirkungsenergie

$$H^1_{rr'\,\varrho\varrho'\,tt'\,\tau\tau'} = H^1_{rr'\,tt'}\, \delta_{\varrho\tau}\, \delta_{\varrho'\tau'} \tag{3}$$

zwischen den Elektronen bestehen, welche wiederum von den Spinrichtungen *unabhängig* ist. Es ist

$$H^1_{rr'\,tt'} = H^1_{r'r\,t't}. \tag{4}$$

Für das *Mehrelektronenproblem* soll nun außer der paarweisen Wechselwirkung je zweier Elektronen *keine* weitere Energie hinzukommen. Also können wir allgemein die Energie für ein Mehrelektronenproblem mit unbestimmtem N (= q-Zahl!) aufschreiben als

$$\left.\begin{aligned} H &= H_0 + H_1; \\ H_0 &= \sum_r W^0_r\, (N_{r_1} + N_{r_2}); \\ H_1 &= \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{rr'\,tt' \\ \varrho\varrho'}} H^1_{rr'\,tt'}\, a^\dagger_{r\varrho}\, a^\dagger_{r'\varrho'}\, a_{t'\varrho'}\, a_{t\varrho}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 714, 1929, Formel (26), S. 731.

wobei

$$\left.\begin{aligned} N_{r\varrho} &= a^{\dagger}_{r\varrho}\, a_{r\varrho}; \qquad \sum_{r\varrho} N_{r\varrho} = N; \\ a^{\dagger}_{r\varrho}\, a_{t\tau} &+ a_{t\tau}\, a^{\dagger}_{r\varrho} = \delta_{rt}\,\delta_{\varrho\tau}; \\ a_{r\varrho}\, a_{t\tau} &+ a_{t\tau}\, a_{r\varrho} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

ist. Die Matrix $N_{r\varrho}$ hat die Eigenwerte 0 und 1.

Zwecks Lösung der somit formulierten Aufgabe ist wegen der Entartung von H_0 zunächst ein *Säkularproblem* zu lösen; nach dessen Erledigung ergibt sich das Weitere durch eine triviale Störungsrechnung. Entartungen kommen in H_0 dadurch zustande, daß jeder Summand

$$W^0_r\,(N_{r_1} + N_{r_2}) \tag{7}$$

einen *zweifachen* Eigenwert W^0_r (neben den zwei *einfachen* Eigenwerten 0 und $2\,W^0_r$) besitzt. Unsere frühere Voraussetzung, daß $W^0_r \neq W^0_t$ für $r \neq t$ sei, verschärfen wir zu der Annahme, daß *außer* den soeben gekennzeichneten *keine* weiteren Entartungen in H_0 auftreten.

Danach können wir, um den für das Säkularproblem *maßgebenden „mit H_0 vertauschbaren Anteil $\overline{H}_1$ von H_1"* zu bestimmen, folgendermaßen vorgehen. Wir bestimmen zunächst den mit einem einzelnen Summanden (7) vertauschbaren Anteil von H_1. Er sei $O_r H_1$ genannt: es wird sich zeigen, daß $O_r H_1$ durch eine gewisse *lineare Operation* aus H_1 hervorgeht, so daß wir einen entsprechenden *Operator* O_r definieren können (der aber, wohlgemerkt, ein auf *Matrizen* wirkender Operator ist!). Wir bilden dann das *Produkt* aller Operatoren (sie sind *vertauschbar*)

$$O = \prod_r O_r \tag{8}$$

und erhalten $\overline{H}_1$ in der Gestalt

$$\overline{H}_1 = O\,H_1. \tag{9}$$

Zur Bestimmung von O_r betrachten wir statt der Größen (7) lieber die ebenso zu gebrauchenden Größen

$$\Omega_r = N_{r_1} + N_{r_2} - 1 \tag{10}$$

mit den Eigenwerten -1, 0, 1 und den zugehörigen orthogonalen Einzelgrößen[1])

$$\omega'_r = \frac{\Omega_r\,(\Omega_r - 1)}{2}; \quad \omega''_r = 1 - \Omega_r^2; \quad \omega'''_r = \frac{\Omega_r\,(\Omega_r + 1)}{2}. \tag{11}$$

---

[1]) Es ist $\Omega_r = (-1)\cdot\omega'_r + 0\cdot\omega''_r + 1\cdot\omega'''_r = -\omega'_r + \omega'''_r$ und

$$\omega^{(n)}_r\,\omega^{(m)}_r = \delta_{n\,m}\,\omega^{(n)}_r.$$

Mit diesen Bezeichnungen gilt für jede Matrix F:

$$O_r F = \omega_r' F \omega_r' + \omega_r'' F \omega_r'' + \omega_r''' F \omega_r'''. \tag{12}$$

Da nun der Operator O_l die Größe $a^\dagger_{r\varrho} a^\dagger_{r'\varrho'} a_{t'\varrho'} a_{t\varrho}$, wenn alle vier Zahlen r, r', t', t ungleich l sind, ungeändert läßt, so kann wegen $O_r^2 = O_r$ geschrieben werden:

$$\overline{H}_1 = \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{r r' t t' \\ \varrho \varrho'}} H^1_{r r' t t'} O_r O_{r'} O_t O_{t'} (a^\dagger_{r\varrho} a^\dagger_{r'\varrho'} a_{t'\varrho'} a_{t\varrho}). \tag{13}$$

Diejenigen Summanden, bei welchen (mindestens) *eine* der Zahlen r, r', t', t von allen drei übrigen verschieden ist, *verschwinden*. Denn es wird nach den Multiplikationsregeln (6), die $a_{t1} \Omega_t = (N_{t2} - N_{t1})\, a_{t1}$ ergeben, und nach (11), (12):

$$\begin{aligned} 4 O_t a_{t1} = \{ & \Omega_t (\Omega_t - 1)(N_{t2} - N_{t1})(N_{t2} - N_{t1} - 1) \\ & + 4(1 - \Omega_t^2)\big(1 - (N_{t2} - N_{t1})^2\big) \\ & + \Omega_t (\Omega_t + 1)(N_{t2} - N_{t1})(N_{t2} - N_{t1} + 1)\} a_{t1} \\ = 0. & \end{aligned}$$

[Man beachte, daß $\Omega_t (N_{t2} - N_{t1}) = 0$ und $(1 - \Omega_t^2)\big(1 - (N_{t2} - N_{t1})^2\big) = 0$.]

Es bleiben also in (13) nur noch diejenigen Summanden, die zu den Matrixelementen

$$H^1_{k\,k\,k\,k}\; H^1_{k\,l\,k\,l}\; H^1_{k\,l\,l\,k}\; H^1_{k\,k\,l\,l} \qquad (k \neq l)$$

gehören, und diese vereinfachen sich weiter:

$$\left.\begin{aligned} O_k (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{k\varrho'} a_{k\varrho'} a_{k\varrho}) &= a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{k\varrho'} a_{k\varrho'} a_{k\varrho}; \\ O_k O_l (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{l\varrho'} a_{l\varrho'} a_{k\varrho}) &= a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{l\varrho'} a_{l\varrho'} a_{k\varrho}; \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

$$\left.\begin{aligned} O_k O_l (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{l\varrho'} a_{k\varrho'} a_{l\varrho}) &= a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{l\varrho'} a_{k\varrho'} a_{l\varrho}; \\ O_k O_l (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{k\varrho'} a_{l\varrho'} a_{l\varrho}) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Der Beweis von (15) ergibt sich so:

$$\begin{aligned} O_k (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{l\varrho'} a_{k\varrho'} a_{l\varrho}) &= -[O_k (a^\dagger_{k\varrho} a_{k\varrho'})]\, a^\dagger_{l\varrho'} a_{l\varrho}; \\ O_k (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{k\varrho'} a_{l\varrho'} a_{l\varrho}) &= [O_k (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{k\varrho'})]\, a_{l\varrho'} a_{l\varrho}. \end{aligned}$$

Für $\varrho = \varrho'$ wird nun trivialerweise

$$\left.\begin{aligned} O_k (a^\dagger_{k\varrho} a_{k\varrho'}) &= a^\dagger_{k\varrho} a_{k\varrho'}, \quad (\varrho = \varrho'); \\ O_k (a^\dagger_{k\varrho} a^\dagger_{k\varrho'}) &= 0; \qquad\quad (\varrho = \varrho'). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Für $\varrho \neq \varrho'$ ist $a^\dagger_{k\varrho}\, a_{k\varrho'}$ vertauschbar mit Ω_k, nämlich

$$\Omega_k\, a^\dagger_{k\varrho}\, a_{k\varrho'} = a^\dagger_{k\varrho}\, a_{k\varrho'}\, \Omega_k = 0;$$

ferner

$$\Omega_k\, a^\dagger_{k\varrho}\, a^\dagger_{k\varrho'} = -\, a^\dagger_{k\varrho}\, a^\dagger_{k\varrho'}\, \Omega_k = a^\dagger_{k\varrho}\, a^\dagger_{k\varrho'},$$

also gilt (16) auch für $\varrho \neq \varrho'$ und damit ist (15) bewiesen.

Unser Ergebnis ist mithin:

$$\left.\begin{aligned} \overline{H}_1 = {} & \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{kl \\ \varrho\varrho'}} H^1_{klkl}\, a^\dagger_{k\varrho}\, a^\dagger_{l\varrho'}\, a_{l\varrho'}\, a_{k\varrho} \\ & + \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq l \\ \varrho\varrho'}} H^1_{kllk}\, a^\dagger_{k\varrho}\, a^\dagger_{l\varrho'}\, a_{k\varrho'}\, a_{l\varrho}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das ist gleichbedeutend mit dem Diracschen Ergebnis (1). Und zwar entspricht der in der ersten Zeile von (17) stehende Anteil von $\overline{H}_1$ dem Gliede V_1 der Diracschen Formel, und der in der zweiten Zeile von (17) stehende Anteil dem Gliede

$$-\tfrac{1}{2} \sum_{r<s} V_{rs}\,(1 + \mathfrak{s}_r \mathfrak{s}_s),$$

wobei die Matrixelemente H^1_{kllk} die Austauschenergien V_{rs} bedeuten.

Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen.

Von **E. David** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1934.)

Die verkehrten Alkalidublette sind ohne Berücksichtigung der Austauschintegrale der Spinwechselwirkung nicht zu erklären. Aus dem Ansatz der Eigenfunktion des Gesamtatoms als Determinante aus den Hartree-Funktionen der einzelnen Elektronen folgt bei Durchführung der Störungsrechnung die Aufspaltung der Spinstörenergie in klassisches und Austauschintegral. Für die Wechselwirkungsenergie zweier Spinelektronen wird der Breitsche Operator verwendet. Als Beispiel ist zunächst der einfachste Fall, der Term Lithium $2p$ numerisch durchgerechnet, der allerdings experimentell keine verkehrte, sondern nur die anormal kleine Dublettaufspaltung $\Delta\nu_{exper.} = +0{,}34\,cm^{-1}$ zeigt. Theoretisch ergibt das genannte klassische Integral zur Aufspaltung einen Beitrag $\Delta\nu = +0{,}71\,cm^{-1}$, das Austauschintegral $\Delta\nu = -0{,}45\,cm^{-1}$, zusammen $\Delta\nu_{theor} = +0{,}26\,cm^{-1}$. Das anormal kleine Li-Dublett wird also durch den negativen Beitrag des Austauschintegrals erklärt. Die noch vorhandene Abweichung von $0{,}08\,cm^{-1}$ bedeutet, wie sich später ergibt, eine nur 6%ige Ungenauigkeit der gesamten Elektronenwechselwirkung. Sie entspricht recht gut dem Fehler, der nach einer Schätzung durch die Benutzung der Hartree-Funktionen verursacht wird. Um in den folgenden Ausführungen den Überblick nicht zu stören, sind die Rechnungen abgetrennt und werden in Teil II gesondert gebracht.

Teil I: Überblick über Problem, Gang der Rechnung und Ergebnisse.

§ 1. Reguläre und verkehrte Dublette. Ein Alkaliatom besteht bekanntlich aus einem edelgasartigen Rumpf und einem Leucht- oder Valenzelektron. Durch die Hauptquantenzahl n und das Bahnimpulsmoment l des Leuchtelektrons ist ein Term im groben bestimmt. Durch die beiden Einstellmöglichkeiten des Spins des Leuchtelektrons parallel und antiparallel zum Bahnmoment wird der Term in das Dublett aufgespalten. Klassisch kann man sich das so vorstellen: Um das magnetische Feld am Ort des Spins zu erhalten, läßt man den Rumpf die Relativbewegung um das festgehaltene Leuchtelektron ausführen.

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, steht bei entgegengesetzter Richtung von Spin (mechanisches Spinmoment) und Bahnmoment das magnetische Spinmoment parallel zum Feld. In diesem Falle ist die Energie niedriger, im anderen Falle, Spin antiparallel Bahn, ist sie höher. Es entspricht also dem niedrigeren Gesamtimpulsmoment die niedrigere, dem höheren die höhere Energie. Wenn das tatsächlich so ist, sprechen wir von einem regulären Dublett. Nun gibt es bei den Alkalien aber auch eine Anzahl

Terme, bei denen die Aufspaltung im umgekehrten Sinne erfolgt, und die als verkehrte Dubletts bezeichnet werden. Experimentell ist die Entscheidung, wie die Komponenten des Terms zuzuordnen sind, mit Hilfe des Zeeman-Effekts möglich. Verkehrt sind die Terme: $Mg^{+}\ 3d$, $Al^{++}\ 3d$, sämtliche d-Terme des Kaliums und Cs $4f$. Außerdem gibt es eine Anzahl Terme, bei denen die Aufspaltung viel kleiner ist, als man bei alleiniger Berücksichtigung der Wirkung des Magnetfeldes der relativen Bahnbewegung

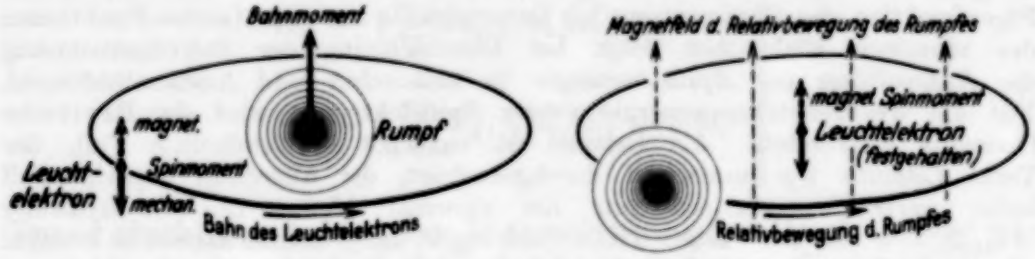


Fig. 1. Klassisches Modell.

von Rumpf und Leuchtelektron auf den Spin des Leuchtelektrons erwartet („klassischer" Teil der Aufspaltung). Terme mit zu kleiner Aufspaltung sind z. B. Li $2p$, Na $3d$ usw.

Zu der positiven klassischen Aufspaltung, die selbstverständlich immer vorhanden ist, muß eine klassisch nicht verständliche Wechselwirkung hinzukommen, deren Vorzeichen negativ ist. Diese zusätzliche Wechselwirkung wird später durch die Austauschintegrale wiedergegeben.

§ 2. Eigenfunktion des Atoms. Die beste Näherung für die Eigenfunktion des Atoms, die der Rechnung zugänglich ist, erhält man durch multiplikative Zusammensetzung aus den Hartree-Funktionen der einzelnen Elektronen. Die Eigenfunktion eines Elektrons ist in Polarkoordinaten separiert in einen Radialteil $R(r)$, einen winkelabhängigen Teil[1]) $Y(\vartheta, \varphi)$ und die Paulische Spinfunktion[2]) γ. Sie sieht also so aus:

$$\psi_\nu(i) = R_\nu(r_i)\, Y_\nu(\vartheta_i \varphi_i)\, \gamma_\nu(i).$$

Die Indizes ν und i bedeuten: In die Eigenfunktion Nummer ν sind die Koordinaten des i-ten Elektrons eingesetzt. Da es stets selbstverständlich ist, welche Koordinate in eine bestimmte Funktion einzusetzen ist, wird durchweg für z. B. $R(r_i)$, $Y(\vartheta_i \varphi_i)$ einfach $R(i)$, $Y(i)$ gesetzt.

---

[1]) Die in dieser Arbeit benötigten Formeln usw. über die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta\varphi)$ sind in § 9 angegeben. — [2]) Siehe § 8.

Die näherungsweise Eigenfunktion des Gesamtatoms ($2\varkappa$ Rumpfelektronen und ein Leuchtelektron) ist nach dem Pauli-Prinzip die Determinante:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(1), \psi_1(2) \dots \psi_1(2\varkappa+1) \\ \psi_2(1) \qquad\qquad \vdots \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ \psi_{2\varkappa+1}(1) \dots\dots \psi_{2\varkappa+1}(2\varkappa+1) \end{vmatrix} \tag{1}$$

§ 3. Störungsenergie. Es gibt zwar bisher keine exakte relativistische Formulierung der Wechselwirkung zweier Elektronen. Für unser Problem genügt aber, da wir mit der ersten Näherung der Störungstheorie auszukommen hoffen, die Breitsche Näherung[1]). Bis auf für uns belanglose Glieder höherer Ordnung in der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten $\alpha = {}^1/_{137}$ beträgt die gegenseitige potentielle Energie zweier bewegter Elektronen Nr. 1 und 2 bei Verwendung atomarer Einheiten[2])

$$\begin{aligned} H_{12} = &+ \alpha^2 \left\{ \left(\left[\frac{\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2}{r_{12}^3}, -\frac{\mathfrak{p}_1}{2} + \mathfrak{p}_2 \right], \mathfrak{s}^1 \right) + \left(\left[\frac{\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2}{r_{12}^3}, -\mathfrak{p}_1 + \frac{\mathfrak{p}_2}{2} \right], \mathfrak{s}^2 \right) \right\} \\ &+ \alpha^2 \frac{1}{r_{12}^5} \left\{ -3 (\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \mathfrak{s}^1) (\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2, \mathfrak{s}^2) + r_{12}^2 (\mathfrak{s}^1, \mathfrak{s}^2) \right\} \\ &+ \text{von den Spinen unabhängige Glieder.} \end{aligned} \tag{2}$$

Die Vektoren $\mathfrak{s}$ bestehen aus den Paulischen Spinmatrizen[3]). Der obere Index gibt an, auf welches Elektron sie anzuwenden sind. Die spinunabhängigen Glieder werden bei unserem Problem nicht gebraucht, da sie nichts zur Dublettaufspaltung beitragen.

Nach der Störungstheorie hat man zur Berechnung der Störenergie mit dem Operator H_{jk} unter Einführung einiger sogleich anzugebender Größen folgende Integrale über die Eigenfunktion Ψ des Systems zu bilden:

$$E^{\text{Kern}} = \sum_{j=1}^{2\varkappa+1} \frac{\int \Psi^* H_j^{\text{Kern}} \Psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}\tau}, \tag{3a}$$

$$E^{\text{El.}} = \sum_{j<k} \frac{\int \Psi^* H_{jk} \Psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}\tau}. \tag{3b}$$

$E^{\text{El.}}$ ist die Wechselwirkungsenergie[4]) der Elektronen untereinander. Da jedes Elektron auf jedes andere wirkt, wird über die Nummern j und k

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **34**, 552, 1929; **39**, 616, 1932; siehe auch H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, S. 377. — [2]) H. Bethe, ebenda, S. 273. — [3]) Siehe § 8. — [4]) Die E sind genau genommen Matrixelemente der Störenergie, wir bezeichnen sie nur abkürzenderweise direkt als Energien.

der Elektronen summiert. Die Wechselwirkung zwischen Kernladung und Elektronenspin gibt E^{Kern}. Den Operator H_j^{Kern} erhält man, indem man in (2) z. B. an Stelle der auf das Elektron Nr. 1 bezogenen Größen die entsprechenden Größen für den Kern einsetzt: d. h. $\mathfrak{r}_1 = 0$; $\mathfrak{p}_1 = 0$; $\mathfrak{s}^1 = 0$[1]) und für die Ladung, die als Faktor vor dem ganzen Operator steht, $+Z$ an Stelle von -1.

$$H^{\text{Kern}} = + \alpha^2 Z \left(\left[\frac{\mathfrak{r}_2}{r_2^3}, \frac{1}{2} \mathfrak{p}_2 \right], \mathfrak{s}^2 \right). \tag{4}$$

Die Integrale (3) über eine Gesamteigenfunktion Ψ des Systems lassen sich durch Integrale über die einzelnen Eigenfunktionen ψ, aus denen Ψ ja in Form der Determinante (1) gebildet ist, ersetzen. Die Umrechnung wird in §7 ausgeführt. $E^{\text{El.}}$ zerfällt dabei in das klassische Integral $E^{\text{Klass.}}$ und das Austauschintegral $E^{\text{Aust.}}$. Wir definieren die Vorzeichen so, daß die Gesamtstörenergie E die Summe der drei Bestandteile ist:

$$E = + E^{\text{Kern}} + E^{\text{Klass.}} + E^{\text{Aust.}}. \tag{5}$$

In den umgeformten Integralen treten stets nur das Leuchtelektron, dem wir die Nr. 2 geben, und ein Rumpfelektron, das Nr. 1 genannt wird, auf. Die Laufzahl für die Summation ist die Nr. ν der Eigenfunktion des Rumpfelektrons. Für die Eigenfunktion des Leuchtelektrons, $\psi_{2\varkappa+1}$, führen wir die Abkürzung χ ein:

$$E^{\text{Kern}} = \int \chi^* (2)\, H_2^{\text{Kern}}\, \chi (2)\, \mathrm{d}\tau_2, \tag{6a}$$

$$E^{\text{Klass.}} = \sum_{\nu=1}^{2\varkappa} \int \psi_\nu^* (1)\, \chi^* (2)\, H_{12}\, \psi_\nu (1)\, \chi (2)\, \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2, \tag{6b}$$

$$E^{\text{Aust.}} = - \sum_{\nu=1}^{2\varkappa} \int \chi^* (1)\, \psi_\nu^* (2)\, H_{12}\, \psi_\nu (1)\, \chi (2)\, \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2. \tag{6c}$$

Die innere Spinwechselwirkungsenergie des Rumpfes fällt weg, wie man verhältnismäßig leicht nachrechnen kann. Das hat zur Folge, daß man in (6) je eine Summation weniger hat wie bei den entsprechenden Integralen (3). Für uns wäre eine innere Spinwechselwirkung des Rumpfes aber sowieso belanglos, da sie nur eine nicht beobachtbare Termverschiebung verursachen würde, aber keinen Einfluß auf die Aufspaltung hätte. [In Gleichung (13) wäre der Beitrag des Rumpfes zu E_{11}, E_{22} und E_{33} gleich, da der Rumpf von den Quantenzahlen des Leuchtelektrons unabhängig ist.]

---

[1]) Daß z. B. gerade in dem Fall Lithium, den wir behandeln, ein Kernspin vorhanden ist, spielt für uns keine Rolle, denn er verursacht nur eine kaum auflösbare Hyperfeinstruktur der einzelnen Komponenten des Dubletts.

§ 4. Matrix der Störungsenergie. Die einzelnen Eigenfunktionen

$$\psi = R_{n\,l}(r)\; Y_{l\,m}(\vartheta, \varphi)\, \gamma_{m_s} \tag{7}$$

sind durch die Hauptquantenzahl n, die Bahndrehimpulsquantenzahl l, die z-Komponente des Bahndrehimpulses m und die Spinquantenzahl m_s festgelegt[1]). Im folgenden werden die Quantenzahlen der Rumpfelektronen mit $n'\, l'\, m'\, m_s'$ bezeichnet, während die Quantenzahlen ohne Strich dem Leuchtelektron zugeordnet sind. Der Rumpf besteht aus abgeschlossenen Schalen, d. h. in einer Schale $n'\, l'$ sind die Zustände mit den möglichen m', $-l' \leqq m' \leqq +l'$ und für ein bestimmtes m' die beiden Möglichkeiten $m_s' = -\frac{1}{2}$ und $m_s' = +\frac{1}{2}$, besetzt. In den Integralen (6b) und (6c) kann daher die Summe über die Nummern ν der Eigenfunktionen als Summe über die Quantenzahlen der Rumpfelektronen geschrieben werden:

$$\sum_{\nu} \to \sum_{n'\,l'} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \sum_{m_s'=-1/2}^{+1/2} . \tag{8}$$

Während die Quantenzahlen für die Rumpfelektronen festgelegt sind, ist die Eigenfunktion des Leuchtelektrons hinsichtlich m und m_s entartet. Die ungestörte Energie eines Zustandes wird bereits durch n und l festgelegt. Da über m und m_s noch frei zu verfügen ist, hat man zu derselben Energie $2\,(2\,l+1)$ verschiedene Eigenfunktionen in der Form (7). Eine richtige Eigenfunktion des Leuchtelektrons ist in erster Näherung eine Linearkombination dieser speziellen Funktionen. Nun ist aber der Operator für die z-Komponente des Gesamtimpulsmoments, $\sum_i ([\mathfrak{r}_i\, \mathfrak{p}_i]_z + \mathfrak{s}_z^i)$, sowohl mit dem Hamilton-Operator ohne Störung wie auch mit dem Störoperator zu vertauschen[2]). Das bedeutet, daß die z-Komponente des Gesamtimpulses, die wegen der Edelgasartigkeit des Rumpfes gleich der des Leuchtelektrons, $m + m_s$, ist, auch im gestörten Falle eine Konstante der Bewegung ist. Man darf also nur spezielle Funktionen mit gleichem $m + m_s$, von denen es im allgemeinen je zwei gibt, linear kombinieren.

Nehmen wir z. B. den bestimmten Wert $m + m_s = l - \frac{1}{2}$, so haben wir die beiden speziellen Funktionen mit den Quantenzahlen $m = l$, $m_s = -\frac{1}{2}$ und $m = l-1$, $m_s = +\frac{1}{2}$ zur Verfügung. Wir nennen sie

$$\left.\begin{aligned} \chi_2&: \; m = l, \quad m_s = -\tfrac{1}{2}, \\ \chi_3&: \; m = l-1, \; m_s = +\tfrac{1}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

---

[1]) Bei m_s ist s kein Index, sondern es dient nur in üblicher Weise zur Unterscheidung der z-Komponente des Spinmoments m_s von der des Bahnmoments m. — [2]) Auf die Wiedergabe des rechnerisch ein wenig umständlichen Beweises möge hier verzichtet werden.

Diese zur Kennzeichnung der Eigenfunktion χ des Leuchtelektrons neu eingeführten Indizes benutzen wir auch zur Festlegung der Störintegrale (6), in denen bisher die Eigenfunktionen χ^* und χ des Leuchtelektrons unbestimmt waren. Wir definieren

$$E_{ik} = \int \chi_i^*(\,) \dots \chi_k(\,)\, \mathrm{d}\tau. \tag{10}$$

Die für die Indizierung unwesentlichen und bei (6a, b und c) verschiedenartigen Bestandteile der Integrale, wie die Koordinatennummern (1) und (2), die Eigenfunktionen ψ_ν der Rumpfelektronen und die Operatoren, sind weggelassen. E soll nach (5) die Summe der drei Integrale (6) bedeuten.

Die möglichen Störenergien ε_τ sind nach dem Schema der Störungsrechnung die beiden Lösungen der Determinante:

$$\begin{vmatrix} E_{22} - \varepsilon_\tau, & E_{23} \\ E_{32}\ , & E_{33} - \varepsilon_\tau \end{vmatrix} = 0. \tag{11}$$

Eine Lösung, ε_1, entspricht der Stellung Spin parallel Bahn, die andere, ε_2, der Stellung Spin antiparallel Bahn. Mathematisch drückt sich das folgendermaßen aus: Auch im gestörten Falle ist der Betrag des Gesamtimpulsmomentes, $\sqrt{j\,(j+1)}$, quantisiert. j kann $l + \frac{1}{2}$ oder $l - \frac{1}{2}$ sein. ε_1 entspricht $j = l + \frac{1}{2}$, ε_2 dagegen $j = l - \frac{1}{2}$.

Gibt man $m + m_s$ die Werte $l - \frac{3}{2}$, $l - \frac{5}{2}$, ..., $-(l - \frac{1}{2})$, so erhält man $2l - 1$ weitere Determinanten in der Art (11). Jede einzelne muß dieselben beiden Lösungen ε_1 und ε_2 haben, denn die Auszeichnung der z-Achse und die damit verbundene Quantisierung der z-Komponente des Gesamtimpulsmomentes, der wir diese Vielheit von Determinanten verdanken, hat ja bei unserem Problem keinen physikalischen Sinn.

Eine Ausnahmestellung haben die Werte $m + m_s = l + \frac{1}{2}$ und $m + m_s = -(l + \frac{1}{2})$. Es gibt z. B. für den ersten nur die eine spezielle Eigenfunktion

$$\chi_1\colon \quad m = l, \ m_s = +\tfrac{1}{2}, \tag{12}$$

die mithin schon eine richtige Eigenfunktion sein muß. Infolgedessen ist E_{11} eine richtige Störenergie, nämlich ε_1, denn die z-Komponente $l + \frac{1}{2}$ des Gesamtimpulsmomentes ist nur bei $j = l + \frac{1}{2}$ möglich. Wir brauchen aus der Determinante (11) nur noch die Summe der beiden Lösungen $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E_{22} + E_{33}$ zu entnehmen, um ε_2 zu bestimmen. Die Termaufspaltung $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, die uns allein interessiert, beträgt dann:

$$\varepsilon = 2E_{11} - (E_{22} + E_{33}). \tag{13}$$

Für die spätere Rechnung ist es ein wesentlicher Vorteil, daß die Nichtdiagonalelemente E_{23} und E_{32} der Determinante (11) nicht berechnet

werden müssen, denn ihre Berechnung wäre erheblich mühevoller als die der Diagonalelemente.

§ 5. Grundzüge der Integration. In den Integralen (6) ist für jedes Elektron über die drei Raumkoordinaten und die Spinkoordinate zu integrieren. Wegen der Quantisierung des Spins sind die Spinintegrale zwar zu Summen mit nur zwei Summanden entartet, wir wollen aber trotzdem der Einheitlichkeit halber die Bezeichnung Spinintegrale verwenden.

Zur Berechnung separieren wir die Integrale in Produkte von reinen Spinintegralen, reinen Integralen über die Winkel ϑ und φ und Integralen über r. Unter Separation wird hier stets Umformung eines Ausdrucks in eine *Summe* von Produkten verstanden, deren einzelne Faktoren nur von je einer Koordinate r, ϑ, φ oder „m_s" abhängen. Während sich die Spin- und Winkelintegrationen in geschlossener Form durchführen lassen, müssen wir die Radialintegrale numerisch rechnen.

Die Spinfunktionen und -operatoren stehen von vornherein als Faktoren der anderen Größen da. In dem Operator H_{12} nach (2) treten die Spinoperatorvektoren $\mathfrak{s} = (\mathfrak{s}_x, \mathfrak{s}_y, \mathfrak{s}_z)$ in der ersten Zeile als Skalarprodukte mit anderen Größen auf, während in der zweiten Zeile Produkte von je zwei Spinoperatoren auftreten. Wir wenden die Spinoperatoren auf die in den Integralen dahinterstehenden Spinfunktionen an und führen die Spinintegration durch. Zweckmäßigerweise summieren wir auch über m_s', d. h. wir fassen die Paare Rumpfelektronen mit entgegengesetztem Spin und sonst gleicher Eigenfunktion zusammen. Für Diagonalelemente E_{ii} finden wir bei gesonderter Betrachtung der einzelnen Spinoperatorbestandteile von H_{12} die Ergebnisse: Die Produkte von je zwei Spinoperatoren und die x- und y-Komponenten der einfachen Spinoperatoren ergeben 0. Bei den z-Komponenten $\mathfrak{s}_z^1$ und $\mathfrak{s}_z^2$ dagegen haben die Spinintegrale den Wert:

$$m_s \cdot \text{ganz einfache Zahlenfaktoren.}$$

Für die Winkelintegration brauchen wir von dem Operator H_{12} nur die bei $\mathfrak{s}_z^1$ und $\mathfrak{s}_z^2$ stehenden Faktoren zu berücksichtigen, d. h. die z-Komponenten von $[\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2/r_{12}^3, \mathfrak{p}_1$ bzw. $\mathfrak{p}_2]$, denn alles andere fällt ja schon durch die Spinintegration weg. Ausgeschrieben geht der Operator über in Ausdrücke von der Form:

$$\frac{x_1 - x_2}{r_{12}^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y}.$$

Ohne weiters läßt sich $\partial/\partial y$ separieren:

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r} \frac{1}{\sin\vartheta} \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (14)$$

Würde man aber $x_1 - x_2/r_{12}^3$ in der gewöhnlichen Weise durch r_1, r_2, ϑ_1, ϑ_2, φ_1 und φ_2 ausdrücken, so wäre an eine Separation nicht zu denken. Hier kann man sich nach einem Vorschlag von Bethe durch Kugelfunktionsentwicklung helfen.

Bekannt ist die Entwicklung

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\bar{l}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{l}}^{+\bar{l}} \frac{4\pi}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+1}} Y^*_{\bar{l}\,\bar{m}}(1)\, Y_{\bar{l}\,\bar{m}}(2) \qquad r_1 < r_2. \tag{15}$$

Differenziert man diese Identität auf beiden Seiten partiell z. B. nach x_2, so entsteht links der gewünschte Ausdruck $x_1 - x_2/r_{12}^3$, rechts erhält man eine Kugelfunktionsentwicklung dafür. Für $r_1 < r_2$ und $r_2 < r_1$ sind die Entwicklungen etwas verschieden, sodaß man für beide Gebiete getrennt rechnen muß.

Recht unangenehm erscheint hier noch die unendliche Summe über $\bar{l}$ und $\bar{m}$, aber die Integrale über ϑ und φ, die wir jetzt ausführen können, sind nur für einige wenige $\bar{l}$ und $\bar{m}$ nicht Null. Die durch $\bar{l}$ bestimmten r-Potenzen, die von der Entwicklung des Operators herrühren, sind später in die Radialintegrale einzufügen.

Das Ergebnis der Integration über ϑ und φ zusammengenommen mit der Summation über m' (Zusammenfassung einer Schale des Rumpfes) ist, abgesehen von der Verschiedenartigkeit des Zahlenfaktors, für die Integrale (6a), (6b) und (6c) dasselbe, nämlich:

$m \cdot$ einfachen Zahlenfaktor.

Durch die Ausführung der Spin- und Winkelintegrationen erhalten die Diagonalelemente der Integrale (6), wenn wir die Zahlenfaktoren durch das Symbol K, die Radialintegrale durch das Symbol Rd darstellen, die Form:

$$E_{ii} = m_s \cdot m \cdot K\, Rd. \tag{16}$$

Diese Form gilt sowohl für E^{Kern}, wie auch für $E^{\text{Klass.}}$ und $E^{\text{Aust.}}$. Deswegen können wir die Dublettaufspaltung ε wie E zerlegen in

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{Kern}} + \varepsilon^{\text{Klass.}} + \varepsilon^{\text{Aust.}}. \tag{17}$$

Das Einsetzen der Quantenzahlen m_s und m in (16) nach (9) und (12) ergibt für die ersten drei Diagonalelemente E_{ii}, die für die Berechnung von ε ja nur gebraucht werden:

$$E_{11} = \tfrac{1}{2}\, l \cdot K\, Rd;\quad E_{22} = -\tfrac{1}{2}\, l\, K\, Rd;\quad E_{33} = \tfrac{1}{2}\,(l-1)\, K\, Rd.$$

Zu beachten ist, daß die Zahlenfaktoren und Radialintegrale $K\, Rd$ für alle Diagonalelemente E_{ii} gleich sind.

Nach Gleichung (13) berechnen wir die Dublettaufspaltung

$$\varepsilon = (l + \tfrac{1}{2})\, K\, Rd. \tag{18}$$

Um die Aufspaltung zu erhalten, haben wir also in die wie in (16) dargestellten Integrale an Stelle von $m_s \cdot m$ formal den Faktor $l + \frac{1}{2}$ einzusetzen.

§ 6. Radialintegrale, Ergebnisse. Als Beispiel soll der Term Lithium $2p$ behandelt werden. Der Lithiumrumpf besteht aus zwei Elektronen mit den Quantenzahlen $n' = 1$, $l' = 0$ und die Quantenzahlen des Leuchtelektrons sind bei $2p$: $n = 2$, $l = 1$. Für die mit r multiplizierten Radialteile der Eigenfunktionen führen wir die Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= r R_{10} \quad \text{Rumpfelektronen,} \\ \mathfrak{L} &= r R_{21} \quad \text{Leuchtelektron.} \end{aligned} \tag{19}$$

Mit diesen Funktionen schreiben wir die von der Integration verbliebenen Radialintegrale aus.

$$\varepsilon^{\text{Kern}} = +\frac{3}{4}\alpha^2 Z \int_0^\infty \mathfrak{L}^2 \frac{1}{r^3}\, \mathrm{d}r, \tag{20a}$$

$$\varepsilon^{\text{Klass.}} = -\frac{3}{4}\alpha^2 \int_0^\infty \mathfrak{L}^2 \frac{1}{r^3}\, \mathrm{d}r\, 2 \int_0^r \mathfrak{R}^2\, \mathrm{d}r, \tag{20b}$$

$$\varepsilon^{\text{Aust.}} = -\frac{3}{4}\alpha^2 \left\{ \begin{aligned} &+ \int_0^\infty \left(\mathfrak{R}\frac{\mathrm{d}\mathfrak{L}}{\mathrm{d}r} - \mathfrak{L}\frac{\mathrm{d}\mathfrak{R}}{\mathrm{d}r}\right)\mathrm{d}r \left[\frac{1}{r^3}\int_0^r \mathfrak{R}\mathfrak{L}\, r\, \mathrm{d}r + \int_r^\infty \frac{\mathfrak{R}\mathfrak{L}}{r^2}\, \mathrm{d}r\right] \\ &+ \int_0^\infty \frac{\mathfrak{R}\mathfrak{L}}{r}\, \mathrm{d}r \left[-\frac{1}{r^3}\int_0^r \mathfrak{R}\mathfrak{L}\, r\, \mathrm{d}r + 2\int_r^\infty \frac{\mathfrak{R}\mathfrak{L}}{r^2}\, \mathrm{d}r\right]. \end{aligned} \right\} \tag{20c}$$

Die zur Bestimmung der Radialfunktionen $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{L}$ verwendete Methode wird in § 13 näher erläutert. Graphisch sind die Funktionen in Fig. 3 dargestellt. Das Endergebnis der numerischen Auswertung der Integrale (20) ist, wenn wir von den atomaren Einheiten auf die optisch gebräuchlicheren Wellenzahlen ν übergehen (α^2 atom. Einh. $= 11{,}70\,\mathrm{cm}^{-1}$):

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu^{\text{Kern}} &= +1{,}55\ \mathrm{cm}^{-1}, \\ \Delta\nu^{\text{Klass.}} &= -0{,}84\ \mathrm{cm}^{-1}, \\ \Delta\nu^{\text{Aust.}} &= -0{,}45\ \mathrm{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Zusammengefaßt beträgt die theoretische Aufspaltung des Terms Lithium $2p$

$$\Delta\nu_{\text{theor.}} = +0{,}26\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{22}$$

gegenüber einer experimentell bestimmten Aufspaltung

$$\Delta\nu_{\text{exp.}} = +0{,}34\ \mathrm{cm}^{-1}. \tag{23}$$

Die Abweichung ist gut durch systematische Fehler der Rechnung zu erklären. Die elektrostatische Abstoßung zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen ist bei den verwendeten Eigenfunktionen nur zum Teil berücksichtigt. Für die Berechnung der Eigenfunktion des Leuchtelektrons ist zwar eine Polarisation des Rumpfes angenommen, aber in die radialen Integrale wurde die nicht durch das Leuchtelektron gestörte Verteilung $\mathfrak{R}$ der Rumpfladung eingesetzt. Der mittlere Abstand zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen ist tatsächlich größer als bei den verwendeten Verteilungsfunktionen, denn die Coulombsche Abstoßung vom Leuchtelektron aus drängt ja den Schwerpunkt der Rumpfladung auf die gegenüberliegende Seite des Kerns. Da die Spinwechselwirkung etwa mit $1/r_{12}^3$ abfällt, hat ein größerer mittlerer Abstand ein Kleinerwerden der Integrale $\varepsilon^{\text{Klass.}}$ und $\varepsilon^{\text{Aust.}}$, die die Elektronenwechselwirkung darstellen, zur Folge. Die Größenordnung des Fehlers, 0,08 cm^{-1}, das ist etwa 6% der gesamten Elektronenwechselwirkung ($\Delta\nu^{\text{Klass.}} + \Delta\nu^{\text{Aust.}} = -1{,}29\ \text{cm}^{-1}$), erscheint ganz plausibel.

Die Wechselwirkung mit dem Kern, $\varepsilon^{\text{Kern}}$, wird durch die Polarisation des Rumpfes nicht beeinflußt und wird deshalb etwa richtig sein.

Ein erheblich falsches Resultat, nämlich $\Delta\nu = +0{,}71\ \text{cm}^{-1}$ erhält man jedenfalls, wenn man die Austauschwechselwirkung wegläßt.

Teil II. Ausführung der Rechnungen.

§ 6. Umformung der Störintegrale. Die Störintegrale (3) sind über die Eigenfunktion Ψ des Gesamtsystems erstreckt. Sie sollen in die Integrale (6) über die einzelnen Eigenfunktionen ψ übergeführt werden.

Wir berechnen zunächst den Nenner in (3), das Normierungsintegral $\int \Psi^* \Psi \, d\tau$.

Die Eigenfunktionen ψ_r sollen orthogonal und auf 1 normiert sein.

$$\int \psi_j^*(i)\, \psi_k(i)\, \mathrm{d}\tau_i = \delta_{jk}. \tag{24}$$

Die Determinante Ψ nach (1) hat den Wert

$$\Psi = \sum_P \sigma_P \prod_i \psi_{P_i}(i). \tag{25}$$

P bedeutet alle möglichen Permutationen der Zahlen 1 bis $2\varkappa + 1$. Das i-te Element einer solchen Permutation, P_i, ist also jeweils irgendeine dieser Zahlen. Das Vorzeichen σ_P ist $+$ für gerade, $-$ für ungerade Permutationen (z. B. bei $\varkappa = 2$ ist die Permutation $(P_1\, P_2\, P_3\, P_4\, P_5) = (3\,4\,1\,5\,2)$ ungerade. Der dieser Permutation entsprechende Summand der Summe $\sum_P$ lautet also: $\sigma_P \prod_i \psi_{P_i}(i) = -\psi_3(1)\,\psi_4(2)\,\psi_1(3)\,\psi_5(4)\,\psi_2(5)$).

In das Integral $\int \Psi^* \Psi \, d\tau$ setzen wir Ψ nach (25) und für Ψ^* eine analoge Darstellung ein. Wegen der Produktbildung verwenden wir bei Ψ^* für die Permutationen die Bezeichnung Q.

Durch Ausmultiplizieren erhält man:

$$\int \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}\tau = \sum_Q \sum_P \sigma_Q \sigma_P \prod_i \int \psi^*_{Q_i}(i) \, \psi_{P_i}(i) \, \mathrm{d}\tau_i. \tag{26}$$

Aus der Orthogonalitätsbedingung (24) folgt, daß die Integrale rechts 0 sind, wenn $Q_i \neq P_i$ ist. Da ein einziger 0-Faktor das Produkt $\prod_i$ schon wegfallen läßt, müssen stets sämtliche Q_i und P_i übereinstimmen, d. h. die Permutationen sind gleich.

Nach der Normierungsbedingung haben die Einzelintegrale, und mithin auch ihre Produkte, den Wert 1.

$$\int \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}\tau = \sum_P \sigma_P^2; \quad \sigma_P^2 = 1. \tag{27}$$

Der Wert des Integrals ist gleich der Anzahl der möglichen Permutationen P von $2\varkappa + 1$ Elementen, das ist $(2\varkappa + 1)!$

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = (2\varkappa + 1)! \tag{28}$$

Von den Integralen in den Zählern von (3) soll nur (3b) durchgerechnet werden; der Verlauf der Rechnung für (3a) ist dann selbstverständlich.

Wir setzen für Ψ die Darstellung nach (25) ein. Der Operator H_{jk} wirkt nur auf die Eigenfunktionen der Elektronen Nummer j und k, die wir deshalb gesondert schreiben:

$$\begin{aligned}
&\sum_{j<k} \int \Psi^* H_{jk} \, \Psi \, \mathrm{d}\tau \\
&= \sum_{j<k} \int \Big(\sum_Q \sigma_Q \prod_i \psi^*_{Q_i}(i) \Big) H_{jk} \Big(\sum_P \sigma_P \prod_i \psi_{P_i}(i) \Big) \, \mathrm{d}\tau_i \\
&= \sum_{j<k} \sum_Q \sum_P \sigma_Q \sigma_P \int \psi^*_{Q_j}(j) \, \psi^*_{Q_k}(k) \, H_{jk} \, \psi_{P_j}(j) \, \psi_{P_k}(k) \, \mathrm{d}\tau_j \, \mathrm{d}\tau_k \\
&\qquad \cdot \prod_{i \neq j,\, k} \int \psi^*_{Q_i}(i) \, \psi_{P_i}(i) \, \mathrm{d}\tau_i.
\end{aligned} \tag{29}$$

Das Produkt ganz rechts behandeln wir wie bei Gleichung (26). Abgesehen von den je zwei Elementen Q_j, Q_k und P_j, P_k müssen die Permutationen P und Q übereinstimmen, und man erhält entsprechend Gleichung (27) und (28):

$$\sum_Q \sum_P \prod_{i \neq j,\, k} \int \psi^*_{Q_i}(i) \, \psi_{P_i}(i) \, \mathrm{d}\tau_i = (2\varkappa - 1)! \sum_{Q_j,\, Q_k} \cdot \sum_{P_j,\, P_k} \cdot$$

Die Stellen j und k seien fürs erste festgehalten. Da die Permutationen im übrigen übereinstimmen, bleibt für die Elemente Q_j, Q_k einerseits und

P_j, P_k andererseits dasselbe Zahlenpaar übrig. Also bestehen nur die beiden Möglichkeiten:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & Q_j = P_j: \quad Q_k = P_k, \\ \text{b)} & Q_j = P_k; \quad Q_k = P_j. \end{array}\right\} \tag{30}$$

Ausgeschrieben sieht das z. B. so aus ($j = 2$, $k = 5$):

$$\begin{array}{lll} & P = (2 & 4 \mid 7\ 3 \mid 1 \mid 6\ 5), \\ \text{a)} & Q = (2 & 4 \mid 7\ 3 \mid 1 \mid 6\ 5), \\ \text{b)} & Q = (2 & 1 \mid 7\ 3 \mid 4 \mid 6\ 5). \end{array}$$

Da beim Vertauschen zweier Elemente aus einer geraden Permutation eine ungerade wird, und umgekehrt, ist das Vorzeichenprodukt $\sigma_Q \sigma_P$ im Falle a) $+$, im Falle b) $-$. Später ergibt a) das klassische, b) das Austauschintegral.

Aus Gleichung (29) entsteht durch die letzten Schritte:

$$\sum_{j<k} \int \Psi^* H_{jk} \Psi \, \mathrm{d}\tau$$

$$= \sum_{j<k} (2\varkappa - 1)! \sum_{P_j, P_k} \left\{ \begin{array}{l} + \int \psi^*_{P_j}(j)\, \psi^*_{P_k}(k)\, H_{jk}\, \psi_{P_j}(j)\, \psi_{P_k}(k)\, \mathrm{d}\tau_j\, \mathrm{d}\tau_k \\ - \int \psi^*_{P_k}(j)\, \psi^*_{P_j}(k)\, H_{jk}\, \psi_{P_j}(j)\, \psi_{P_k}(k)\, \mathrm{d}\tau_j\, \mathrm{d}\tau_k \end{array} \right\}. \tag{31}$$

Für P_j und P_k sind sämtliche Zahlen von 1 bis $2\varkappa + 1$ einzusetzen; $P_j \neq P_k$. Eine Vertauschung von P_j und P_k ändert den Wert der Integrale nicht, also gilt

$$\sum_{P_j, P_k} = 2 \sum_{P_j < P_k}.$$

$\psi_{2\varkappa+1}$ ist die Eigenfunktion des Leuchtelektrons; die Summanden, bei denen $P_k = 2\varkappa + 1$; $P_j = \nu = 1, 2, \ldots, 2\varkappa$ ist, ergeben die Wechselwirkung zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen. ν ist nur eine Abkürzung. Die Glieder der Summe, bei denen P_j und $P_k \leqq 2\varkappa$ sind, geben die Spinwechselwirkung des Rumpfes in sich wieder. Wir lassen sie in den folgenden Formeln weg, denn wie schon in § 5 erwähnt, fällt die innere Spinstörungsenergie des Rumpfes doch weg. Zum Nachweis, daß sie Null ist, braucht man nur die Spinintegrationen durchzuführen.

Mit der so umgeschriebenen $\sum_{P_j, P_k}$ wird aus (31):

$$\sum_{j<k} \int \Psi^* H_{jk} \Psi \, \mathrm{d}\tau$$

$$= \sum_{j<k} (2\varkappa - 1)!\, 2 \sum_{\nu=1}^{2\varkappa} \left\{ \begin{array}{l} + \int \psi^*_{\nu}(j)\, \psi^*_{2\varkappa+1}(k)\, H_{jk}\, \psi_{\nu}(j)\, \psi_{2\varkappa+1}(k)\, \mathrm{d}\tau_j\, \mathrm{d}\tau_k \\ - \int \psi^*_{2\varkappa+1}(j)\, \psi^*_{\nu}(k)\, H_{jk}\, \psi_{\nu}(j)\, \psi_{2\varkappa+1}(k)\, \mathrm{d}\tau_j\, \mathrm{d}\tau_k \end{array} \right\}.$$

Der Wert der Integrale ist derselbe, einerlei, welche Zahlen die Nummern j und k sind. Die Summe über j, k ergibt deshalb als Faktor die Anzahl der Summanden, wegen $j < k$ ist das $\frac{1}{2}(2\varkappa+1)\,2\varkappa$. Die beiden zu unterscheidenden Koordinaten werden weiterhin (1) und (2) genannt. Führen wir außerdem die Bezeichnung $\psi_{2\varkappa+1} = \chi$ ein, und dividieren wir durch das in (28) berechnete Normierungsintegral, so haben wir (3b) in (6b) + (6c) übergeführt.

$$\sum_{j<k} \frac{\int \Psi^* H_{jk}\, \Psi \,\mathrm{d}\tau}{\int \Psi^* \Psi \,\mathrm{d}\tau} = \frac{\frac{1}{2}(2\varkappa+1)\,2\varkappa\,(2\varkappa-1)!\cdot 2}{(2\varkappa+1)!} \sum_{\nu=1}^{2\varkappa} \left| \begin{array}{l} +\int \psi_\nu^*(1)\,\chi^*(2)\,H_{12}\,\psi_\nu(1)\,\chi(2)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \\ -\int \chi^*(1)\,\psi_\nu^*(2)\,H_{12}\,\psi_\nu(1)\,\chi(2)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \end{array} \right| . \quad (32)$$

Der Zahlenfaktor kürzt sich zu 1 zusammen.

Die Umrechnung für E^{Kern} ist deshalb erheblich einfacher, weil der Operator H_j^{Kern} nur auf je eine Eigenfunktion wirkt. Bei (30) hat man nur je ein freies Element von den beiden Permutationen P und Q, so daß keine Aufspaltung in klassisches und Austauschintegral stattfindet.

§ 8. Spinfunktionen und Spinintegrationen. Wir verwenden die Paulischen Spinfunktionen[1]):

$$\gamma_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ für } m_s = +\frac{1}{2}; \qquad \gamma_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ für } m_s = -\frac{1}{2}. \quad (33)$$

Der Operatorvektor $\mathfrak{s}$ hat die Komponenten:

$$\mathfrak{s}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{s}_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{s}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Die Anwendung der Operatoren auf die Spinfunktionen ergibt:

$$\mathfrak{s}_x \gamma_{m_s} = \frac{1}{2}\gamma_{-m_s}; \quad \mathfrak{s}_y \gamma_{m_s} = i m_s \gamma_{-m_s}; \quad \mathfrak{s}_z \gamma_{m_s} = m_s \gamma_{m_s}. \quad (35)$$

Für die Integration (entspricht Bildung des Skalarproduktes der Zweiervektoren) gilt:

$$\int \gamma_{m_s} \gamma_{m_s'} = \delta_{m_s m_s'}. \quad (36)$$

Um die Spinintegration für das Integral E^{Kern} nach (6a) durchzuführen, ziehen wir aus dem Operator H_2^{Kern} nach (4) den Spinoperator $\mathfrak{s}^2$, und aus dem Integral (6a) das Integral über die Spinfunktionen heraus. Es lautet:

$$\int \gamma_{m_s}(2)\,\mathfrak{s}^2\,\gamma_{m_s}(2).$$

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927; H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, S. 310. Den Paulischen Bezeichnungen α, β entsprechen bei uns $\gamma_{1/2}$, $\gamma_{-1/2}$.

Die vor und hinter dem Operator eingesetzten Spinfunktionen des Leuchtelektrons sind dieselben, da wir uns auf die Berechnung von Diagonalelementen beschränken. Die Ausführung des Integrals mit Hilfe von (35) und (36) ergibt für die drei Komponenten von $\mathfrak{s}^2$

$$\begin{aligned} \int \gamma_{m_s} \mathfrak{s}_x \gamma_{m_s} &= \int \gamma_{m_s} \tfrac{1}{2} \gamma_{-m_s} &&= 0 \\ \int \gamma_{m_s} \mathfrak{s}_y \gamma_{m_s} &= \int \gamma_{m_s} i m_s \gamma_{-m_s} &&= 0 \\ \int \gamma_{m_s} \mathfrak{s}_z \gamma_{m_s} &= \int \gamma_{m_s} m_s \gamma_{m_s} &&= m_s. \end{aligned} \tag{37}$$

Weil die Integrale bei $\mathfrak{s}_x$ und $\mathfrak{s}_y$ wegfallen, brauchen wir für die weitere Rechnung nur den Faktor von $\mathfrak{s}_z^2$ in H_2^{Kern} zu berücksichtigen[1]). Das Ergebnis der Spinintegration m_s schreiben wir für den Spinoperator in H_2^{Kern} nach (2) hinein:

$$H_2^{\text{Kern}} = + \frac{1}{2} \alpha^2 Z m_s \frac{1}{r_2^3} [\mathfrak{r}_2 \mathfrak{p}_2]_z.$$

Hier können wir auch leicht die Integration über ϑ und φ durchführen. Das Vektorprodukt lautet auf Polarkoordinaten transformiert:

$$[\mathfrak{r}_2 \mathfrak{p}_2]_z = - i \frac{\partial}{\partial \varphi_2}.$$

Das aus E^{Kern} herausgezogene Winkelintegral lautet:

$$\int Y_{l\,m}^{*}(2)\,(-i)\,\frac{\partial}{\partial \varphi_2}\,Y_{l\,m}(2) \sin \vartheta_2 \,\mathrm{d}\vartheta_2 \,\mathrm{d}\varphi_2 = + m.$$

Es hat den Wert m, denn $[\mathfrak{r}_2 \mathfrak{p}_2]_z$ ist ja die z-Komponente des Bahnimpulsmoments.

Wir schreiben das noch verbliebene Radialintegral aus, wobei wir die eben weggelassenen Faktoren $\frac{1}{2} \alpha^2 Z m_s / r_2^3$ von H_2^{Kern} wieder einfügen:

$$E^{\text{Kern}} = \frac{\alpha^2}{2} Z m_s m \int_0^\infty R_{n\,l}^2 \frac{1}{r^3} r^2 \,\mathrm{d}\, r. \tag{38}$$

Wenn wir entsprechend der Regel (18) $l + \frac{1}{2}$ an Stelle von $m_s \cdot m$ einsetzen und nach Definition (19) $r R_{n\,l}$ durch $\mathfrak{R}$ ersetzen, erhalten wir Integral (20a) für den Teil der Dublettaufspaltung $\varepsilon^{\text{Kern}}$.

Bei Ausführung des aus $E^{\text{Klass.}}$ nach (6b) herausgezogenen Spinintegrals entsteht aus H_{12} der von Spinoperatoren freie Operator $H_{12}^{\text{Klass.}}$

$$\sum_{m_s' = -1/2}^{+1/2} \int \gamma_{m_s'}'(1)\, \gamma_{m_s}(2)\, H_{12}\, \gamma_{m_s'}'(1)\, \gamma_{m_s}(2) = H_{12}^{\text{Klass.}}$$

[1]) Das gilt nur für die hier allein erforderlichen Diagonalelemente.

Die Summe über m_s' aus (8) nehmen wir zur Spinintegration hinzu. Abgesehen davon, daß wir jetzt Produkte von je zwei Integralen haben, verläuft die Spinintegration für das einzelne Integral beim ersten Teil von H_{12} genau so wie bei E^{Kern}. Die x- und y-Komponenten der Spinoperatoren $\mathfrak{s}^1$ und $\mathfrak{s}^2$ ergeben 0. Bei $\mathfrak{s}_z^1$ erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} m_s' = +\tfrac{1}{2}: &\quad \int \gamma_{1/2}(1)\,\mathfrak{s}_z^1\,\gamma_{1/2}(1)\int \gamma_{m_s}(2)\,\gamma_{m_s}(2) = +\tfrac{1}{2} \\ m_s' = -\tfrac{1}{2}: &\quad \int \gamma_{-1/2}(1)\,\mathfrak{s}_z^1\,\gamma_{-1/2}(1)\int \gamma_{m_s}(2)\,\gamma_{m_s}(2) = -\tfrac{1}{2} \end{aligned}\right\} 0,$$

und bei $\mathfrak{s}_z^2$ ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} m_s' = +\tfrac{1}{2}: &\quad \int \gamma_{1/2}(1)\,\gamma_{1/2}(1)\int \gamma_{m_s}(2)\,\mathfrak{s}_z^2\,\gamma_{m_s}(2) = +\,m_s \\ m_s' = -\tfrac{1}{2}: &\quad \int \gamma_{-1/2}(1)\,\gamma_{-1/2}(1)\int \gamma_{m_s}(2)\,\mathfrak{s}_z^2\,\gamma_{m_s}(2) = +\,m_s \end{aligned}\right\} 2\,m_s.$$

Weiterhin treten in dem Operator Produkte von je zwei Spinoperatoren auf. Soweit sie x- oder y-Komponenten enthalten, fallen sie durch diese weg. Das verbleibende Produkt $\mathfrak{s}_z^1\,\mathfrak{s}_z^2$ fällt wie $\mathfrak{s}_z^1$ allein bei Summation über m_s' weg.

Von dem Operator H_{12} wird für die weitere Rechnung nur der Faktor von $\mathfrak{s}_z^2$, das ist nach (2) $\alpha^2[\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2/r_{12}^3, -\mathfrak{p}_1 + \tfrac{1}{2}\mathfrak{p}_2]_z$, gebraucht, und die Spinintegration und Summation über m_s' hat dazu den Faktor $+2\,m_s$ ergeben. Wir schreiben den Operator, wie wir ihn weiterhin brauchen, in Komponenten aus:

$$H_{12}^{\text{Klass.}} = +\alpha^2 m_s \left\{ 2i\left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial y_1}\right) - i\left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial y_2}\right)\right\}. \tag{39}$$

Beim Austauschintegral $E^{\text{Aust.}}$ nach (6 c) lautet das Spinintegral:

$$\sum_{m_s' = -1/2}^{+1/2} \int \gamma_{m_s}(1)\,\gamma_{m_s'}(2)\,H_{12}\,\gamma_{m_s'}(1)\,\gamma_{m_s}(2) = H_{12}^{\text{Aust.}}$$

Wir untersuchen die in H_{12} auftretenden Spinoperatoren wieder einzeln. Die Spinintegration ergibt 0 bei $\mathfrak{s}_x^1$, $\mathfrak{s}_y^1$, $\mathfrak{s}_x^2$ und $\mathfrak{s}_y^2$; ferner bei den doppelten Produkten $\mathfrak{s}_x^1\,\mathfrak{s}_z^2$, $\mathfrak{s}_y^1\,\mathfrak{s}_z^2$; $\mathfrak{s}_z^1\,\mathfrak{s}_x^2$, $\mathfrak{s}_z^1\,\mathfrak{s}_y^2$. Z. B. bei $\mathfrak{s}_x^1$ sehen die Integrale so aus:

$$\int \gamma_{m_s}(1)\,\mathfrak{s}_x^1\,\gamma_{m_s'}(1)\int \gamma_{m_s'}(2)\,\gamma_{m_s}(2) = \tfrac{1}{2}\,\delta_{m_s,\,-m_s'}\,\delta_{m_s,\,m_s'} = 0.$$

Bei $m_s' = m_s$ fällt das erste Integral weg, bei $m_s' = -m_s$ das zweite.

Das Spinintegral bei $\mathfrak{s}_x^1\,\mathfrak{s}_y^2$ ergibt $+\tfrac{1}{2}\,i\,m_s$, bei $\mathfrak{s}_y^1\,\mathfrak{s}_x^2$ dagegen $-\tfrac{1}{2}\,i\,m_s$. Da der in H_{12} bei beiden auftretende Faktor derselbe ist, nämlich $-3\,(x_1 - x_2)\,(y_1 - y_2)/r_{12}^5$, heben sie sich weg. Ähnliches gilt für $\mathfrak{s}_x^1\,\mathfrak{s}_x^2$, $\mathfrak{s}_y^1\,\mathfrak{s}_y^2$, $\mathfrak{s}_z^1\,\mathfrak{s}_z^2$. Die drei Spinintegrale ergeben je $\tfrac{1}{4}$, und die Faktoren in H_{12} sind so beschaffen, daß die Integrale sich insgesamt aufheben.

Einen Beitrag geben nur $\mathfrak{s}_z^1$ und $\mathfrak{s}_z^2$. Man erhält bei beiden Operatoren für die Spinintegrale den Wert $+ m_s$. Z. B.:

$$\sum_{m_s'} \int \gamma_{m_s}(1)\, \mathfrak{s}_z^1\, \gamma_{m_s'}(1) \int \gamma_{m_s'}(2)\, \gamma_{m_s}(2) = \sum_{m_s'} m_s' \delta_{m_s m_s'} \delta_{m_s' m_s} = m_s.$$

Die bei $\mathfrak{s}_z^1$ und $\mathfrak{s}_z^2$ in H_{12} stehenden Faktoren fassen wir zusammen und schreiben sie wie in (39) in Komponenten aus:

$$H_{12}^{\text{Aust.}} = + \frac{3}{2} \alpha^2 m_s \Big| i \Big(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \Big) - i \Big(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\mathrm{d}\, x_2} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_2} \Big). \tag{40}$$

§ 9. Formeln über Kugelfunktionen[1]). Die in dieser Arbeit verwendeten Kugelfunktionen sind für $m \geqq 0$ folgendermaßen durch die üblichen Kugelflächenfunktionen $P_l^m(\vartheta)$ darzustellen:

$$\left.\begin{aligned} Y_{lm} &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m\, e^{i m \varphi}, \\ Y_{lm}^* &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m\, e^{-i m \varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Die Kugelfunktionen für $l = 0$ bis $l = 2$ seien explizit angegeben:

$$\left.\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \\ Y_{10} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos\vartheta, \quad Y_{11} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\vartheta \cdot e^{i\varphi}. \\ Y_{20} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{5} \Big(\frac{3}{2} \cos^2\vartheta - \frac{1}{2} \Big), \quad Y_{21} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \cos\vartheta \sin\vartheta\, e^{i\varphi}, \\ Y_{22} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2\vartheta\, e^{2i\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Für den Übergang auf $-m$ gilt allgemein

$$Y_{l,-m} = (-1)^m\, Y_{lm}^*. \tag{43}$$

Um Integrale nicht unnütz unübersichtlich zu machen, verwenden wir für das zweidimensionale Winkeldifferential die Abkürzung:

$$d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{44}$$

Die Orthogonalitäts- und Normierungsintegrale lauten:

$$\int Y_{l'm'}^*\, Y_{lm}\, \mathrm{d}\omega = \delta_{l'l} \cdot \delta_{m'm}. \tag{45}$$

[1]) Weitere Erläuterungen zu diesen Kugelfunktionen und die Beweise zu den hier angegebenen Formeln finden sich im Artikel H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, S. 275–276, 551ff.

Für Zusammenfassungen werden die drei folgenden Formeln häufig gebraucht:

$$\left.\begin{aligned}
Y_{lm}\sin\vartheta\, e^{i\varphi} &= \sqrt{\frac{(l+m+2)\,(l+m+1)}{(2l+3)\,(2l+1)}}\, Y_{l+1,m+1} \\
&\quad - \sqrt{\frac{(l-m)\,(l-m-1)}{(2l+1)\,(2l-1)}}\, Y_{l-1,m+1}, \\
Y_{lm}\sin\vartheta\, e^{-i\varphi} &= -\sqrt{\frac{(l-m+2)\,(l-m+1)}{(2l+3)\,(2l+1)}}\, Y_{l+1,m-1} \\
&\quad + \sqrt{\frac{(l+m)\,(l+m-1)}{(2l+1)\,(2l-1)}}\, Y_{l+1,m-1}, \\
Y_{lm}\cos\vartheta &= \sqrt{\frac{(l+m+1)\,(l-m+1)}{(2l+3)\,(2l+1)}}\, Y_{l+1,m} \\
&\quad + \sqrt{\frac{(l+m)\,(l-m)}{(2l+1)\,(2l-2)}}\, Y_{l-1,m}.
\end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Während die Differentiation nach φ selbstverständlich ist, braucht man für die Differentiation nach ϑ wahlweise eine der beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\vartheta}\, Y_{lm} &= +m\cot\vartheta\, Y_{lm} - \sqrt{(l+m+1)\,(l-m)}\, Y_{l,m+1}\, e^{-i\varphi} \\
&= -m\cot\vartheta\, Y_{lm} + \sqrt{(l-m+1)\,(l+m)}\, Y_{l,m-1}\, e^{+i\varphi}.
\end{aligned} \tag{47}$$

In einem ebenen Dreieck, in dem zwei Seiten und der eingeschlossene Winkel gegeben sind, stellt sich der reziproke Wert der dritten Seite durch Kugelfunktionsentwicklung so dar:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{r_{12}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}}\, Y_{l,0}(\vartheta_{12}) \quad \text{für } r_1 < r_2, \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}\, Y_{l,0}(\vartheta_{12}) \quad \text{für } r_2 < r_1.
\end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Sind zu r_1 und r_2 die Richtungen $\vartheta_1\ \varphi_1$ und $\vartheta_2\ \varphi_2$ gegeben, so gilt in dem sphärischen Dreieck:

$$Y_{l0}(\vartheta_{12}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\vartheta_1\,\varphi_1)\, Y_{lm}(\vartheta_2\,\varphi_2) \tag{49}$$

und durch Einsetzen in (48) entsteht:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1}\, \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}}\, Y_{lm}^*(1)\, Y_{lm}(2), \quad \text{für } r_1 < r_2, \tag{50a}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m} \frac{4\pi}{2l+1}\, \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}\, Y_{lm}^*(1)\, Y_{lm}(2), \quad \text{für } r_2 < r_1. \tag{50b}$$

Da die Summe über m von $-l$ bis $+l$ geht, kann man nach (43) den Stern hier ebensogut bei $Y_{lm}(2)$ an Stelle von $Y_{lm}(1)$ setzen.

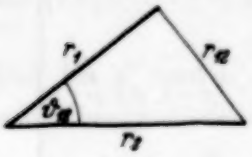


Fig. 2.

Fig. 3.

Setzt man in (49) $\vartheta_1 = \vartheta_2$, $\varphi_1 = \varphi_2$, so ist $\vartheta_{12} = 0$, $\cos\vartheta_{12} = 1$ und nach (41) $Y_{l0}(\vartheta_{12}) = \sqrt{2l+1/4\pi}$, also:

$$\sum_{m=-l}^{+l} Y^*_{lm}(1)\, Y_{lm}(1) = \frac{2l+1}{4\pi}. \quad (51)$$

Weitere Formeln über die Kugelfunktionen werden in dieser Arbeit nicht gebraucht.

§ 10. Kugelfunktionsdarstellung der Operatoren $H_{12}^{\text{Klass.}}$ und $H_{12}^{\text{Aust.}}$. Für die Rechnungen mit den Kugelfunktionen ist es stets zweckmäßig, nicht x und y bzw. $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ zu verwenden, was einer Winkelabhängigkeit in der Form $\cos\varphi$, $\sin\varphi$ entspräche, sondern zu den $e^{\pm i\varphi}$ entsprechenden Ausdrücken $x \pm i y$ und $\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y}$ zusammenzufassen.

Der auf Polarkoordinaten transformierte Differentialoperator lautet dann:

$$\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} = \sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\vartheta\, e^{\pm i\varphi} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \pm \frac{i}{r\sin\vartheta} e^{\pm i\varphi} \frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (52)$$

Differenzieren wir $1/r_{12}$ nach $\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}$, so erhalten wir $x_2 - x_1/r_{12}^3 + i\,(y_2 - y_1)/r_{12}^3$. Mit Hilfe der Polarkoordinatendarstellung (52) des Differentialoperators und der Differentiationsformel (47) differenzieren wir die Kugelfunktionsdarstellung (50a) für $1/r_{12}$. Wenn wir nach den Formeln (46) noch etwas zusammenfassen, erhalten wir die Kugelfunktionsentwicklung (gültig für $r_1 < r_2$):

$$\frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} + i\,\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3}$$
$$= +4\pi \sum_{\bar l=0}^{\infty} \frac{r_1^{\bar l}}{r_2^{\bar l+2}} \sum_{\bar m=-\bar l}^{+\bar l} \sqrt{\frac{(\bar l+\bar m+2)(\bar l+\bar m+1)}{(2\bar l+3)(2\bar l+1)}}\, Y^*_{\bar l\,\bar m}(1)\; Y_{\bar l+1,\,\bar m+1}(2). \quad (53)$$

Durch solche Entwicklungen und nach (52) umgeformte Differentialoperatoren sind die Operatoren (39) und (40) auszudrücken. Z. B. ist

$$i\left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial y_1}\right)$$
$$= \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} + i\,\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_1} - i\frac{\partial}{\partial y_1}\right) - \left(\frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} - i\,\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + i\frac{\partial}{\partial y_1}\right)\right\}.$$

Setzt man rechts die Ausdrücke wie (53) und (52) ein, und faßt mittels (46) etwas zusammen, so erhält man für diesen Teil der Operatoren H_{12} die für $r_1 < r_2$ gültige Entwicklung:

$$
\begin{aligned}
& i\left(\frac{y_2-y_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial x_1}-\frac{x_2-x_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial y_1}\right) \\
&= +4\pi\sum_{\bar l\,\bar m}\frac{\bar m}{2\bar l+1}\frac{r_1^{\bar l-1}}{r_2^{\bar l+1}}Y^*_{\bar l\,\bar m}(1)\,Y_{\bar l\,\bar m}(2)\frac{\partial}{\partial r_1}+4\pi\sum_{\bar l\,\bar m}\frac{r_1^{\bar l-1}}{r_2^{\bar l+1}} \\
&\cdot\left\{\sqrt{\frac{(\bar l+\bar m+1)(\bar l+\bar m)}{(2\bar l+1)(2\bar l-1)}}\,Y^*_{\bar l-1,\,\bar m}(1)\,Y_{\bar l,\,\bar m+1}(2)\,e^{i\varphi_1}\left(\cos\vartheta_1\frac{\partial}{\partial\vartheta_1}+\frac{i}{\sin\vartheta_1}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}\right)\right. \\
&\left.+\sqrt{\frac{(\bar l-\bar m+1)(\bar l-\bar m)}{(2\bar l+1)(2\bar l-1)}}\,Y^*_{\bar l-1,\,\bar m}(1)\,Y_{\bar l,\,\bar m-1}(2)\,e^{-i\varphi_1}\left(\cos\vartheta_1\frac{\partial}{\partial\vartheta_1}-\frac{i}{\sin\vartheta_1}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}\right)\right\}.
\end{aligned}
$$

Wir gehen gleich einen Schritt weiter und führen die Differentiationen $\partial/\partial\vartheta$ und $\partial/\partial q$, wie das später in den Integralen doch zu geschehen hätte, an den betreffenden Kugelfunktionsteilen der hinter dem Operator stehenden Eigenfunktionen aus. Unter Verwendung der Formeln (43), (46) und (47) entstehen die später allein wesentlichen Formeln:

$$
\begin{aligned}
i\left(\frac{y_2-y_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial x_1}-\frac{x_2-x_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial y_1}\right)Y_{l'm'}(1) &= \begin{cases} a+b+c & \text{für } r_1<r_2, \\ a'+b'+c' & \text{für } r_2<r_1, \end{cases} \\
-\,i\left(\frac{y_2-y_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial x_2}-\frac{x_2-x_1}{r_{12}^3}\frac{\partial}{\partial y_1}\right)Y_{lm}(2) &= \begin{cases} d+f+g & \text{für } r_1<r_2, \\ d'+f'+g' & \text{für } r_2<r_1. \end{cases}
\end{aligned}
\tag{54}
$$

Die Abkürzungen bedeuten:

$$
\left.
\begin{aligned}
a &= -4\pi\sum_{\bar l\,\bar m}\frac{\bar m}{2\bar l+1}\frac{r_1^{\bar l-1}}{r_2^{\bar l+1}}Y_{\bar l\,\bar m}(1)\,Y^*_{\bar l\,\bar m}(2)\,Y_{l'm'}(1)\frac{\partial}{\partial r_1}, \\
b &= +4\pi\sum_{\bar l\,\bar m}\frac{\bar m}{2\bar l+1}\frac{r_1^{\bar l-2}}{r_2^{\bar l+1}}Y_{\bar l\,\bar m}(1)\,Y^*_{\bar l\,\bar m}(2)\,l'\,Y_{l'm'}(1), \\
c &= +4\pi\frac{2l'+1}{2}\sum_{\bar l\,\bar m}\frac{r_1^{\bar l-2}}{r_2^{\bar l+1}}Y^*_{\bar l\,\bar m}(2) \\
&\cdot\left\{+\sqrt{\frac{(\bar l+\bar m)(\bar l+\bar m-1)}{(2\bar l+1)(2\bar l-1)}}\,Y_{\bar l-1,\,\bar m-1}(1)\sqrt{\frac{(l'-m')(l'-m'-1)}{(2l'+1)(2l'-1)}}\,Y_{l'-1,\,m'+1}(1)\right. \\
&\left.-\sqrt{\frac{(\bar l-\bar m)(\bar l-\bar m-1)}{(2\bar l+1)(2\bar l-1)}}\,Y_{\bar l-1,\,\bar m+1}(1)\sqrt{\frac{(l'+m')(l'+m'-1)}{(2l'+1)(2l'-1)}}\,Y_{l'-1,\,m'-1}(1)\right\}
\end{aligned}
\right\}
\tag{55a}
$$

$$\left.\begin{aligned} d &= +4\pi \sum_{\bar{l}\,\bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+2}} Y_{\bar{l}\,\bar{m}}(1)\; Y^{*}_{\bar{l}\,\bar{m}}(2)\; Y_{l\,m}(2)\; \frac{\partial}{\partial r_2}, \\ f &= -4\pi \sum_{\bar{l}\,\bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+3}} Y_{\bar{l}\,\bar{m}}(1)\; Y^{*}_{\bar{l}\,\bar{m}}(2)\; l\, Y_{l\,m}(2), \\ g &= -4\pi \frac{2l+1}{2} \sum_{\bar{l}\,\bar{m}} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+3}} Y_{\bar{l}\,\bar{m}}(1) \end{aligned}\right\} \cdot \left\{ \begin{aligned} &+\sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m}+2)\,(\bar{l}+\bar{m}+1)}{(2\bar{l}+3)\,(2\bar{l}+1)}}\; Y^{*}_{\bar{l}+1,\,\bar{m}+1}(2) \sqrt{\frac{(l-m)\,(l-m-1)}{(2l+1)\,(2l-1)}}\; Y_{l-1,\,m+1}(2) \\ &-\sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m}+2)\,(\bar{l}-\bar{m}+1)}{(2\bar{l}+3)\,(2\bar{l}+1)}}\; Y^{*}_{\bar{l}+1,\,\bar{m}-1}(2) \sqrt{\frac{(l+m)\,(l+m-1)}{(2l+1)\,(2l-1)}}\; Y_{l-1,\,m-1}(2) \end{aligned} \right\} \tag{55b}$$

Über $\bar{l}$ ist von 0 bis ∞, über $\bar{m}$ von $-\bar{l}$ bis $+\bar{l}$ zu summieren. Für Kugelfunktionen mit unmöglichen Indizes hat man 0 einzusetzen.

Die Ausdrücke a', b' usw. für $r_2 < r_1$ sind leicht zu bilden, indem man:

1. die Indizes (1) und (2) vertauscht,
2. l, m mit l', m' vertauscht,
3. in den Bezeichnungen den Übergang macht:

$$a \to d', \qquad b \to f', \qquad c \to g',$$
$$d \to a', \qquad f \to b', \qquad g \to c'. \tag{56}$$

§ 11. Integration über die Winkelkoordinaten für das klassische Integral. Das aus (6b) herausgezogene Integral über die Kugelfunktionen lautet:

$$I^{\text{Klass.}} = \sum_{m'=-l'}^{+l'} \int Y^{*}_{l'\,m'}(1)\; Y^{*}_{l\,m}(2)\; H_{12}^{\text{Klass.}}\; Y_{l'\,m'}(1)\; Y_{l\,m}(2)\; \mathrm{d}\omega_1\, \mathrm{d}\omega_2. \tag{57}$$

In den Operator $H_{12}^{\text{Klass.}}$ nach (39) setzen wir die Entwicklung (54) ein. Für $r_1 < r_2$ gilt:

$$H_{12}^{\text{Klass.}}\; Y_{l'\,m'}(1)\; Y_{l\,m}(2) = \alpha^2 m_s \{2(a+b+c)\; Y_{l\,m}(2) + (d+f+g)\; Y_{l'\,m'}(1)\}. \tag{58}$$

Das Integral (57) zerfällt entsprechend in:

$$I^{\text{Klass.}}_{r_1 < r_2} = \alpha^2 m_s \{2(I_a + I_b + I_c) + (I_d + I_f + I_g)\}, \tag{59}$$

wo z. B.

$$I_a = +\int Y_{l'\,m'}(1)\; Y_{l\,m}(2)\; a\, Y_{l\,m}(2)\; \mathrm{d}\omega_1\, \mathrm{d}\omega_2$$

ist. Die Rechnung führen wir zunächst für $r_1 < r_2$ durch.

Das Integral über φ_2 lautet in I_a, I_b und I_c

$$\int_0^{2\pi} e^{-i m \varphi_2}\, e^{-i \bar{m} \varphi_2}\, e^{+i m \varphi_2}\, \mathrm{d}\varphi_2.$$

Es fällt für $\bar{m} \neq 0$ weg. Für I_d, I_f und I_g folgt ebenso bei Integration über φ_1, daß $\bar{m} = 0$ sein muß. Da in I_a, I_b und I_d, I_f $\bar{m}$ als Faktor auftritt, fallen diese Integrale weg.

Auch I_c fällt weg, denn in der Summe über m' sind die Summanden mit $-m'$ und $+m'$ entgegengesetzt gleich, heben sich also auf[1]).

Es bleibt nur I_g. Das herausgezogene Integral über ω_1 lautet:

$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} \int Y^*_{l'm'}(1)\; Y_{\bar{l}0}(1)\; Y_{l'm'}(1)\, \mathrm{d}\omega_1. \tag{61}$$

Die Summation über m' liefert nach (51)

$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} Y^*_{l'm'}\, Y_{l'm'} = \frac{2l'+1}{4\pi}.$$

Dadurch entsteht aus (61) das leicht auswertbare Integral:

$$\frac{2l'+1}{4\pi} \int Y_{\bar{l}0}(1)\, \mathrm{d}\omega_1 = \begin{cases} 0 & \text{für } \bar{l} \neq 0, \\ + \dfrac{2l'+1}{\sqrt{4\pi}} & \text{für } \bar{l} = 0. \end{cases} \tag{62}$$

Durch die Festlegung von $\bar{l}$ und $\bar{m}$ vereinfacht sich das Integral I_g, wenn wir $Y^*_{l+1,\bar{m}\pm1} = Y^*_{1,\pm1}$ nach (42) explizit hinschreiben, unter Verwendung des Resultats (62) zu

$$I_g = \int Y^*_{l'm}(2)\,(-4\pi)\,\frac{2l+1}{2}\,\frac{1}{r_2^3}\,\frac{2l'+1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin\vartheta_2\, e^{-i\varphi_2} \sqrt{\dfrac{(l-m)\,(l-m-1)}{(2l+1)\,(2l-1)}}\; Y_{l-1,\,m+1}(2) \\ + \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin\vartheta_2\, e^{i\varphi_2} \sqrt{\dfrac{(l+m)\,(l+m-1)}{(2l+1)\,(2l-1)}}\; Y_{l-1,\,m-1}(2) \end{array} \right\} \mathrm{d}\omega_2.$$

[1]) Zum Beweis müssen wir einige formale Umformungen vornehmen. Umgeformt wird das Integral über ω_1, aus dem man wegen $\bar{m} = 0$ die Koeffizienten

$$\sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m})\,\dots}{\dots}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m})\,\dots}{\dots}}$$

herausziehen kann.

$$\int Y^*_{l'm'}(1) \left\{ \begin{array}{l} Y_{\bar{l}-1,\,-1}(1) \sqrt{(l'-m')\,(l'-m'-1)}\; Y_{l'-1,\,m'+1}(1) \\ - Y_{\bar{l}-1,\,+1}(1) \sqrt{(l'+m')\,(l'+m'-1)}\; Y_{l'-1,\,m'-1}(1) \end{array} \right\} \mathrm{d}\omega_1. \tag{60}$$

Durch die Anwendung von (43) auf sämtliche Kugelfunktionen wird daraus:

$$\int Y_{l',\,-m'}(1) \left\{ \begin{array}{l} Y^*_{\bar{l}-1,\,+1}(1) \sqrt{(l'-m')\,(l'-m'-1)}\; Y^*_{l'-1,\,-m'-1}(1) \\ - Y^*_{\bar{l}-1,\,-1}(1) \sqrt{(l'+m')\,(l'+m'-1)}\; Y^*_{l'-1,\,-m'+1}(1) \end{array} \right\} \mathrm{d}\omega_1.$$

Da der Integrand im ganzen von φ_1 unabhängig ist, ändert Vertauschen der Sterne seinen Wert nicht. Genau das Negative des dadurch entstandenen Ausdrucks erhalten wir aber, wenn wir in (60) m' durch $-m'$ ersetzen.

Nach Formel (46) reduziert sich dies auf

$$I_g = -(2l'+1)\frac{1}{r_2^3}\, m \int Y^*_{l'm}(2)\; Y_{lm}(2)\, \mathrm{d}\omega_2 = -\, m\,(2l'+1)\,\frac{1}{r_2^3}\cdot$$

Nach (59) ist der Faktor $\alpha^2 m_s$ nachzutragen, um das vollständige Ergebnis der Spin- und Winkelintegration für $r_1 < r_2$ zu erhalten:

$$I^{\text{Klass.}}_{r_1<r_2} = -\,\alpha^2\, m_s\, m\,(2l'+1)\,\frac{1}{r_2^3}\cdot \tag{63}$$

Bei der Winkelintegration für $r_2 < r_1$ fallen alle Integrale, auch $I_{g'}$, weg. Die Integration verläuft bei $I_{g'}$ zunächst wie bei I_g, es ergibt sich wieder $\bar{l} = 0$. Da in g' ebenso wie in c, aus dem g' durch das Vertauschen entstanden ist, die Kugelfunktionen $Y_{\bar{l}-1,\,\bar{m}+1}$ auftreten, fällt der Operator g' wegen $\bar{l} = 0$ weg.

Durch Ausschreiben der Radialintegrale und Einfügung der nach (8) noch fehlenden Summation über die verschiedenen Schalen $n'\,l'$ erhalten wir aus (63) das vollständige Integral $E^{\text{Klass.}}$:

$$E^{\text{Klass.}} = -\,\frac{1}{2}\,\alpha^2\, m_s\, m \sum_{n'\,l'} 2\,(2l'+1) \int_0^\infty R^2_{nl}(2)\,\frac{1}{r_2^3}\, r_2^2\, \mathrm{d}r_2 \int_0^{r_2} R^2_{n'l'}(1)\, r_1^2\, \mathrm{d}r_1. \tag{64}$$

Durch Spezialisierung auf die beim Lithium vorkommenden Quantenzahlen $n' = 1$, $l' = 0$; $n = 2$, $l = 1$ und $m_s \cdot m \to l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ entsteht daraus das in (20b) angegebene Integral.

Das Integral hat recht genau die elektrodynamisch zu erwartende Form. $\sum_{n'\,l'} 2\,(2l'+1) \int_0^{r_2} R^2_{n'l'}\, r^2\, \mathrm{d}r$ ist die innerhalb einer Kugel um den Kern mit dem Radius r_2 befindliche Ladungsmenge der Rumpfelektronen. Um die elektrische und die durch die Bewegung relativistisch daraus hervorgehende magnetische Feldstärke $\mathfrak{H} = [\mathfrak{v}_2\, \mathfrak{E}]/c\sqrt{1-\beta^2}$ am Ort des Leuchtelektrons zu bestimmen, können wir uns diese innere Ladung im Mittelpunkt vereinigt denken, während es auf die außen befindliche Ladung überhaupt nicht ankommt. Der Faktor $1/r_2^3$ rührt daher, daß einmal die elektrische Feldstärke mit dem Quadrat der Entfernung vom Mittelpunkt abnimmt, andererseits die Tangentialkomponente der Bewegungsgeschwindigkeit, auf die es wegen des Vektorproduktes nur ankommt, mit der Entfernung abfällt (konstantes Impulsmoment des Leuchtelektrons). Die proportionale magnetische Feldstärke, die auf den Spin des Leuchtelektrons wirkt, fällt also mit der dritten Potenz der Entfernung vom Kern ab. Klassisch nicht genau ableitbar ist der Faktor $l + \frac{1}{2}$, der aus $m_s \cdot m$ entsteht.

§ 12. Winkelintegration für das Austauschintegral. Beim Austauschintegral läßt sich die Integration über die Kugelfunktionen nicht so allgemein durchführen wie beim klassischen Integral. Die auftretenden

Integrale haben die Gestalt $\int Y^*_{lm}\, Y_{l'm'}\, Y_{\bar{l}\,\bar{m}}\, d\omega$, und es ist wohl kaum möglich, dafür in allgemeiner Form die Lösung anzugeben. Das bedeutet aber deshalb keine Klippe für die Rechnung, weil bei den Alkalien bis Cäsium höchstens $l' = 2$ in Frage kommt. Wenn aber der Index l einer der drei Kugelfunktionen unter dem Integral so niedrig ist, kann man von Fall zu Fall die Lösung bestimmen. Bei $l' = 0$ genügen die Orthogonalitätsrelationen; für $l' = 1$ sind die Integrale durch die Matrixelemente von x, y und z für den Übergang $l, m \to \bar{l}, \bar{m}$ gegeben. Für höhere l' kann man sie durch Matrizenmultiplikation bestimmen.

Da sowohl das Integral über ω_1, wie das über ω_2 von m' abhängt, läßt sich die Summation über m' nur nach vollzogener Integration durchführen, nicht wie bei $I^{\text{Klass.}}$ in geschlossener Form unter einem Integral.

Fertig gerechnet ist bisher nur das Beispiel Lithium. Dort wird für den Rumpf nur $l' = 0$ gebraucht. Deshalb möge es wohl genügen, hier die Integration nur für $l' = 0$, wo sie besonders einfach ist, durchzurechnen.

Aus dem Austauschintegral (6c) ziehen wir das Integral über die Kugelfunktionen heraus:

$$I^{\text{Aust.}} = \sum_{m'} \int Y^*_{lm}(1)\; Y^*_{l'm'}(2)\; H^{\text{Aust.}}_{12}\; Y_{l'm'}(1)\; Y_{lm}(2)\; \mathrm{d}\omega_1\, \mathrm{d}\omega_2. \tag{65}$$

Nach (40) und (54) gilt z. B. für $r_1 < r_2$

$$H^{\text{Aust.}}_{12}\; Y_{l'm'}(1)\; Y_{lm}(2) = +\frac{3}{2}\alpha^2 m_s \{(a+b+c)\, Y_{lm}(2) + (d+g+f)\, Y_{l'm'}(1)\} \tag{66}$$

und wir zerlegen das Integral in

$$\left.\begin{aligned} I^{\text{Aust.}}_{r_1<r_2} &= +\frac{3}{2}\alpha^2 m_s \{J_a + J_b + J_c + (J_d + J_f + J_g)\}, \\ I^{\text{Aust.}}_{r_2<r_1} &= +\frac{3}{2}\alpha^2 m_s \{J_{a'} + J_{b'} + J_{c'} + (J_{d'} + J_{f'} + J_{g'})\}. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Das Winkelintegral ist bei J_a, J_b; J_d, J_f und nach einer leichten Umformung auch bei $J_{a'}, J_{b'}, J_{d'}, J_{f'}$ dasselbe. Es lautet nach (65) und (55), wenn wir gleich die beim Lithium in Frage kommenden speziellen Rumpffunktionen $Y_{l'm'} = Y_{00} = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$ einsetzen:

$$4\pi \sum_{\bar{l},\bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \int Y^*_{lm}(1)\; Y_{\bar{l}\,\bar{m}}(1)\, \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, \mathrm{d}\omega_1 \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, Y^*_{\bar{l}\,\bar{m}}(2)\; Y \quad (2)\; \mathrm{d}\omega_2$$

$$= +\frac{m}{2l+1}. \tag{68}$$

Die Integrale fallen weg, wenn nicht $\bar{l} = l$, $\bar{m} = m$ gesetzt wird. Dadurch sind in den Operatoren (55) die r-Potenzen bestimmt. Die Integrale ergeben also:

$$\left.\begin{aligned} J_a &= -\frac{m}{2l+1}\frac{r_1^{l-1}}{r_2^{l+1}}\frac{\partial}{\partial r_1};\quad J_b = 0;\quad J_d = +\frac{m}{2l+1}\frac{r_1^{l}}{r_2^{l+2}}\frac{\partial}{\partial r_2};\\ J_f &= -\frac{ml}{2l+1}\frac{r_1^{l}}{r_2^{l+3}};\end{aligned}\right\} \quad (69\,a)$$

und für das Gebiet $r_2 < r_1$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned} J_{a'} &= -\frac{m}{2l+1}\frac{r_2^{l}}{r_1^{l+2}}\frac{\partial}{\partial r_1};\quad J_{b'} = 0;\quad J_{d'} = +\frac{m}{2l+1}\frac{r_2^{l-1}}{r_1^{l+1}}\frac{\partial}{\partial r_2};\\ J_{f'} &= -\frac{ml}{2l+1}\frac{r_2^{l-2}}{r_1^{l+1}}.\end{aligned}\right\} \quad (69\,b)$$

Das verschiedene Vorzeichen der einander entsprechenden Ausdrücke, z. B. J_a und $J_{a'}$, rührt daher, daß man, um für $r_2 < r_1$ genau das Winkelintegral (68) zu erhalten, $\bar{m}$ durch $-\bar{m}$ ersetzen muß (ändert wegen $\sum_{\bar{m}=-\bar{l}}^{+\bar{l}}$ nichts) und (43) auf die dadurch entstandenen Kugelfunktionen $Y_{\bar{l},-\bar{m}}(2)$ $Y^*_{\bar{l},-\bar{m}}(1)$ anwenden muß.

Die Integrale J_c und J_g fallen weg, ebenso $J_{c'}$. Das Wegfallen wird entweder durch das Verschwinden von Koeffizienten verursacht, oder dadurch, daß es kein $\bar{l}$ gibt, bei dem die Integrale über (1) und (2) beide nicht 0 sind.

Das Integral $J_{g'}$ lautet mit der Rumpfeigenfunktion $Y_{l'm'} = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$:

$$J_{g'} = \frac{2l+1}{2}\sum_{\bar{l}\,\bar{m}}\frac{r_2^{\bar{l}-2}}{r_1^{\bar{l}+1}}\cdot\int Y^*_{\bar{l}m}(1)\;Y_{\bar{l}\bar{m}}(1)\,\mathrm{d}\omega_1$$

$$\cdot\int\left\{\begin{aligned} &-\sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m})(\bar{l}-\bar{m}-1)}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}}\,Y^*_{\bar{l}-1,\,\bar{m}+1}(2)\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\,Y_{l-1,\,m-1}(2)\\ &+\sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m})(\bar{l}+\bar{m}-1)}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}}\,Y^*_{\bar{l}-1,\,\bar{m}-1}(2)\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\,Y_{l-1,\,m+1}(2)\end{aligned}\right\}\mathrm{d}\omega_2.$$

In dem Operator g' nach (55a) und (56) ist $\bar{m}$ durch $-\bar{m}$ ersetzt, und (43) auf die dadurch betroffenen Kugelfunktionen angewendet, um dieses Integral zu erhalten. Wegen der Orthogonalitätsrelation muß wieder $\bar{l} = l$, $\bar{m} = m$ sein. Die Integrale über die Kugelfunktionen allein ergeben 1, und man kann

die Wurzelkoeffizienten zusammenfassen zu $2m/2l+1$. Das Endergebnis für das Integral ist also einfach:

$$J_{g'} = + m \frac{r_2^{l-2}}{r_1^{l+1}}. \tag{70}$$

Das vom Austauschintegral (6c) noch verbliebene Radialintegral lautet exakt ausgeschrieben:

$$E^{\text{Aust.}} = -\int_{r_1<r_2} R_{nl}(1)\, R_{n'l'}(2)\, I^{\text{Aust.}}_{r_1<r_2}\, R_{n'l'}(1)\, R_{nl}(2)\, r_1^2\, \mathrm{d}r_1\, r_2^2\, \mathrm{d}r_2 - \int_{r_2<r_1} R_{nl}(1)\, R_{n'l'}(2)\, I^{\text{Aust.}}_{r_2<r_1}\, R_{n'l'}(1)\, R_{nl}(2)\, r_1^2\, \mathrm{d}r_1\, r_2^2\, \mathrm{d}r_2 .$$

Nach (67), (69) und (70) setzen wir $I^{\text{Aust.}}$ ein. Durch einige elementare Umordnungen und Zusammenfassungen erhalten wir die Radialintegrale für die Austauschwechselwirkung zwischen einer s-Schale ($l'=0$) des Rumpfes und dem in einem beliebigen Quantenzustand l, m befindlichen Leuchtelektron:

$$E^{\text{Aust.}} = -\frac{3}{2}\alpha^2 m_s \cdot m \frac{1}{2l+1} \cdot \left\{ \int_0^\infty \left(R_{n'0} \frac{\mathrm{d}R_{nl}}{\mathrm{d}r_1} - R_{nl} \frac{\mathrm{d}R_{n'0}}{\mathrm{d}r_1} \right) r_1^2\, \mathrm{d}r_1 \left[\frac{1}{r_1^{l+2}} \int_0^{r_1} R_{nl} R_{n'0} r_2^l r_2^2\, \mathrm{d}r_2 + r_1^{l-1} \int_{r_1}^\infty R_{nl} R_{n'0} \frac{1}{r_2^{l+1}} r_2^2\, \mathrm{d}r_2 \right] \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty \frac{R_{nl} R_{n'0}}{r_1} r_1^2\, \mathrm{d}r_1 \left[-\frac{l}{r_1^{l+2}} \int_0^{r_1} R_{nl} R_{n'0} r_2^l r_2^2\, \mathrm{d}r_2 + (l+1) r_1^{l-1} \int_{r_1}^\infty R_{nl} R_{n'0} \frac{1}{r_2^{l+1}} r_2^2\, \mathrm{d}r_2 \right] \right\}. \tag{71}$$

Durch Einsetzen der speziellen Quantenzahlen für das Lithium entsteht hieraus das in (20c) angegebene Integral.

§ 13. Bestimmung der Radialfunktionen. Die Berechnung der Radialteile der Eigenfunktionen ist eigentlich der schwierigste und mühevollste Teil dieser Arbeit. Während die bisherigen Rechnungen mathematisch exakt durchgeführt wurden, kann man für die Radialfunktionen nur mehr oder weniger gute Näherungen rechnen.

Es ist zu vermuten, und wird auch später durch die Rechnung bestätigt (siehe Fig. 5), daß sich beim Lithiumatom im $2p$-Zustand die

Ladungsverteilungen des Rumpfes und des Leuchtelektrons kaum überdecken. Diese Tatsache gibt uns die Möglichkeit, einigermaßen einfach die Radialfunktionen zu bestimmen. Wir werden für den Rumpf schon eine brauchbare Näherung erhalten, wenn wir die Störung durch das Leuchtelektron vernachlässigen. Dann läßt sich aber nach Hylleraas die Verteilung im Rumpf praktisch exakt rechnen. Die Hylleraassche Eigenfunktion nullter Näherung lautet:

$$\Phi = e^{-43/16\,(r_\alpha + r_\beta)}. \tag{72}$$

r_α ist der Abstand des einen Rumpfelektrons vom Kern, r_β der des anderen. Nach unserem Determinantenansatz (1) hat die Eigenfunktion für den Rumpf die Gestalt

$$\Psi_{\text{Rumpf}} = R_{10}(r_\alpha)\, R_{10}(r_\beta)\, \frac{1}{4\pi} \left(\gamma_{1/2}(\alpha)\, \gamma_{-1/2}(\beta) - \gamma_{1/2}(\beta)\, \gamma_{-1/2}(\alpha)\right).$$

Durch Weglassen der Spinfunktionen entsteht daraus die (72) entsprechende Funktion

$$R_{10}(r_\alpha)\, R_{10}(r_\beta) = e^{-43/16\,(r_\alpha + r_\beta)}.$$

Richtig normiert, d. h. $\int_0^\infty \mathfrak{R}^2\, \mathrm{d}\, r = 1$, ergibt sich die nach (19) mit r multiplizierte Radialfunktion

$$\mathfrak{R} = \frac{(43)^{3/2}}{32}\, r\, e^{-43/16\, r} \tag{73}$$

als gemeinsame Eigenfunktion der beiden Rumpfelektronen.

Zur Kontrolle der Genauigkeit wurde nach den bei Hylleraas angegebenen Formeln die dreikonstantige Näherung berechnet [1]):

$$\Phi_{\text{III}} = e^{-s/2}\,(1 + 0{,}049\, u + 0{,}0050\, t^2),$$

$$s = 2Zk\,(r_\alpha + r_\beta),\ t = 2Zk\,(r_\alpha - r_\beta),\ u = 2Zk\, r_{\alpha\beta};\ 2Zk = 5{,}654. \tag{74}$$

Diese Näherung gibt die Energie schon ausgezeichnet wieder. $E_{\text{theor.}} = -7{,}2780$ gegen $E_{\text{exp.}} = -7{,}2784$. Eine einfache Zerlegung in ein Produkt von Radialfunktionen ist nicht möglich. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons, z. B. $R_{10}^2(r_\alpha)$ als reine Funktion von r_α erhält man, indem man über sämtliche möglichen Lagen des anderen Elektrons integriert.

$$R_{10}^2(r_\alpha) = \int \Phi_{\text{III}}^2(\mathfrak{r}_\alpha, \mathfrak{r}_\beta)\, \mathrm{d}\, \tau_\beta. \tag{75}$$

Der Ausdruck, den man für R_{10}^2 erhält, ist so kompliziert, daß er für eine weitere Rechnung nur numerisch verwendbar wäre. Da die Abweichungen gegenüber der nullten Näherung (73) gering sind (sie betragen in wesentlichen Gebieten im Maximum 2%), ist es zweckmäßig, mit dem $\mathfrak{R}$ nach (73) weiterzuarbeiten und gegebenenfalls etwas zu korrigieren.

[1]) E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; **60**, 628, 1929/30.

Das elektrostatische Potential V des Rumpfes läßt sich durch Integration der Gleichung $\Delta V = 4\pi\varrho = (\Re/r)^2$ mit $\Re$ nach (73) in geschlossener Form angeben:

$$V = \frac{1}{r} + \left(\frac{2}{r} + \frac{43}{8}\right) e^{-43/8\, r}. \tag{76}$$

Mit diesem Potentialfelde berechnen wir numerisch den in (19) definierten Radialteil $\mathfrak{L}$ der Schrödinger-Funktion des Leuchtelektrons. Die Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\frac{\mathrm{d}^2\,\mathfrak{L}}{\mathrm{d}\,r^2} + \left\{2\,(E+V) - \frac{l\,(l+1)}{r^2}\right\}\mathfrak{L} = 0. \tag{77}$$

Für den p-Term ist $l\,(l+1) = 2$. Der experimentelle Wert der Energie beträgt $E = -0{,}1302$. Für die Umgebung von $r = 0$ ist $\mathfrak{L}$ als Potenzreihe zu entwickeln:

$$\underset{r \to 0}{\mathfrak{L}} = r^2 - 1{,}5\, r^3 + 2{,}00_1\, r^4 - 1{,}58_5\, r^5 - 0{,}72_2\, r^6 + 5{,}0_9\, r^7 + \ldots \tag{78}$$

Für $r \to \infty$ eignet sich die Funktion $\eta = \mathfrak{L}'/\mathfrak{L}$ für eine Potenzreihenentwicklung. Aus (77) folgt für η die Differentialgleichung:

$$\eta' + \eta^2 + \left\{2\,(E+V) - \frac{2}{r^2}\right\} = 0.$$

$$\eta_{r\to\infty} = -\sqrt{-2E} + \frac{1}{\sqrt{-2E}}\,\frac{1}{r} - \ldots$$

$$= -0{,}5103_6 + 1{,}959\, r^{-1} - 0{,}118\, r^{-2} - 0{,}221\, r^{-3} - (0{,}186 - 1{,}96\, P)\, r^{-4} + (0{,}066 - 0{,}156\, P)\, r^{-5} + \cdots \tag{79}$$

Integriert man $\mathfrak{L}$ numerisch von der Lösung (78) bei $r = 0$ ausgehend bis in den Gültigkeitsbereich der Entwicklung (79) für $r \to \infty$ hinein, so kommt man zu einem etwas anderen $\mathfrak{L}'/\mathfrak{L}$, wie die Entwicklung ergibt. Das verwendete Potential V ist eben nicht genau richtig, weil die Wirkung des Leuchtelektrons auf die Rumpfelektronen vernachlässigt ist.

Die wohl zweckmäßigste Methode, hier auf eine primitive Weise zu korrigieren, ist die Einführung einer etwas willkürlichen Polarisierbarkeit des Rumpfes. Zu V fügen wir für das Gebiet außerhalb des Rumpfes ein Glied $V_{\text{Pol.}} = +P/r^4$ hinzu. P ist eine zunächst unbestimmte Konstante. Die durch die Polarisation bewirkte Anziehungskraft ist der Differentialquotient $\mathrm{d}\,V_{\text{Pol.}}/\mathrm{d}\,r$. Für $r \to 0$ muß die Kraft gegen 0 gehen, da dann alles symmetrisch wird. Ihr Maximum wird die Kraft $\mathrm{d}\,V_{\text{Pol.}}/\mathrm{d}\,r$ am „Rand" des Rumpfes haben, nach Fig. 5 etwa bei $r = 1{,}2$. In Fig. 4 ist das Polarisationspotential $V_{\text{Pol.}}$ nach diesen Gesichtspunkten für das Innere des

Rumpfes fortgesetzt. Auf die Form der Kurve kommt es nicht so sehr genau an, denn für kleine r ist das Polarisationsglied gegenüber dem gesamten Potential klein. Die sogleich folgende Bestimmung von P ergibt, daß $V_{\text{Pol.}}$ z. B. bei $r = 0{,}5$ etwa 13%, bei $r = 0{,}3$ knapp 4% des Gesamtpotentials beträgt.

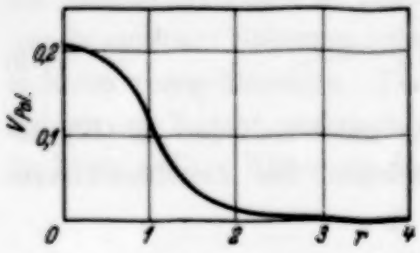


Fig. 4. Polarisationsglied des Potentials.

Die Konstante P wird dadurch bestimmt, daß die beiden von den Entwicklungen (78) und (79) ausgehenden Lösungen von $\mathfrak{L}$ glatt aneinander anschließen müssen. Durch Ausprobieren ergab sich $P = 0{,}18$ [1]). Die Kurve in Fig. 4 ist bereits mit dieser „richtigen" absoluten Größe gezeichnet.

Das Quadrat der mit dieser Polarisation errechneten Eigenfunktion $\mathfrak{L}$ ist in Fig. 5 dargestellt. Außerdem enthält diese Figur die Eigenfunktion $\mathfrak{R}^2$ nach Hylleraas. Den Quadraten der Eigenfunktionen entspricht ja die

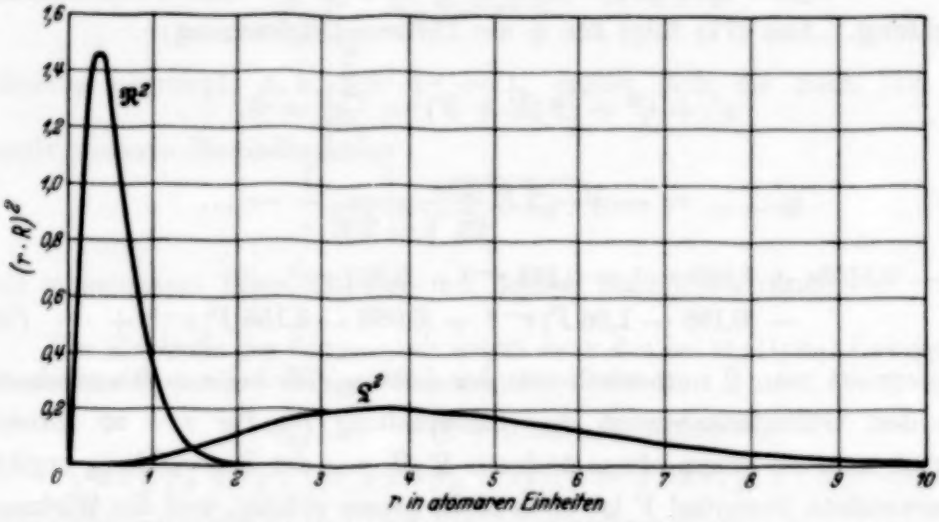


Fig. 5. Quadrate der Radialfunktionen, Ladungsverteilung im Li-Atom im 2 p-Zustand.

mittlere Ladungsdichte der Elektronen, und in die Störintegrale gehen auch im wesentlichen die Quadrate ein. In Fig. 6 sind zu den drei Integralen (20) die Integranden für die zweite Integration wiedergegeben. Zum Austauschintegral ist vielleicht zu bemerken, daß ein Wegheben negativer und positiver Bestandteile nicht in wesentlichem Ausmaß stattfindet. Wo $-\mathfrak{L}\, d\mathfrak{R}/dr$ negativ ist, d. h. vor dem Maximum von $\mathfrak{R}$, ist es

[1]) Nach J. Mayer, Phys. Rev. **43**, 605, 1933 beträgt die nach einer ähnlichen Methode bestimmte Polarisierbarkeit von Li^+ in diesen Einheiten 0,17.

kleiner als $\mathfrak{R}\,\mathrm{d}\mathfrak{L}/\mathrm{d}\,r$. In der zweiten Zeile ist der Beitrag von $2\int_0^\infty \mathfrak{R}\,\mathfrak{L}\,1/r^2\,\mathrm{d}\,r$ fast fünfmal so groß wie der zu subtrahierende Beitrag von $-1/r^3\int_0^r \mathfrak{R}\,\mathfrak{L}\,r\,\mathrm{d}\,r$.

Am Ende von § 6 hatten wir durch Vergleich mit der experimentell bestimmten Aufspaltung gefunden, daß unsere Integrale für $\varepsilon^{\text{Klass.}}$ und $\varepsilon^{\text{Aust.}}$ etwa 6% zu groß sind. Wir können nun an Hand der graphischen Darstellungen leicht eine ganz grobe Abschätzung des Einflusses der Polarisation des Rumpfes auf den Wert der Integrale vornehmen. Aus Fig. 6 entnehmen wir, daß das Maximum des Integranden für die fraglichen Integrale etwa bei $r = 0{,}6$ liegt. Das Polarisationspotential beträgt dort nach Fig. 4 etwa 0,18 Wir denken es uns durch einen am Ort des Kerns befindlichen Dipol mit den Ladungen + 2 und — 2 im Abstand a erzeugt. Die Ladung +2 ist der Anteil des Kerns, — 2 ist die in einem Punkt konzentriert gedachte verschobene Elektronenladung des Rumpfes. Das Potential des Dipols beträgt $V_{\text{Pol.}} = 2\,a/r^2$. Mit den Zahlenwerten $r = 0{,}6$ und $V_{\text{Pol.}} = 0{,}18$ erhält man $a = 0{,}03$. Es ist anzunehmen, daß der mittlere Abstand zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen durch die Polarisation um eine Strecke von der Größenordnung dieses a vergrößert wird. a ist 5% von r, also werden die Integrale, da die Spinwechselwirkung etwa wie $1/r^2$ mit der Entfernung abfällt, etwa 10% kleiner werden. Diese durch Abschätzung erhaltene Zahl stimmt, wenn man die Grobheit dieser kleinen Rechnung und die absolute Unzuverlässigkeit des Polarisationspotentials berücksichtigt, in der Größenordnung sehr gut mit den früheren 6% überein.

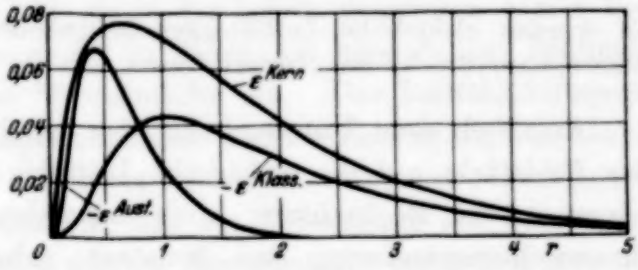


Fig. 6. Integranden der Spinstörintegrale.

Herrn Geh. Rat Sommerfeld danke ich für die Anregung zu diesem schönen Problem; vor allem aber bin ich Herrn Dr. H. Bethe für die Angabe des Ansatzes und der wesentlichen Methoden zur Durchführung der Rechnung zu großem Danke verpflichtet. Endlich danke ich Herrn Prof. Lenz auf das beste für seine stete Hilfe bei der Durchrechnung des Beispiels Lithium und der Fertigstellung der Arbeit.

Elektrische Leitfähigkeit von Bernstein bei verschiedenen Drucken.

(Nach Versuchen in Gemeinschaft mit A. Schestag.)

Von **F. Seidl** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934.)

Es wurden elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen von Naturbernstein bei Atmosphärendruck, im Niedervakuum und im Hochvakuum vorgenommen.

Anläßlich einer Untersuchung über den Einfluß der Temperatur und der Feldstärke auf die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein[1]) wurde seinerzeit die Beobachtung eines anomalen Verhaltens zufolge einer Stromrichtungsänderung bei konstant gehaltener äußerer Spannung gemacht. Diese erschien um so merkwürdiger, als sie bei den zahlreichen bisher unternommenen Leitfähigkeitsmessungen an Dielektrika noch niemals festgestellt werden konnte. Während meine Versuche fortgesetzt wurden, erschien eine Arbeit von A. D. Goldhammer[2]), in welcher der Einfluß von Oberflächenladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlecht leitenden Substanzen behandelt wird. Er konnte experimentell nachweisen, daß bei den elektrostatischen Messungen der elektrischen

Fig. 1.

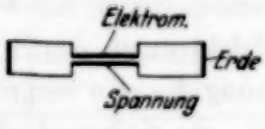


Fig. 2.

Fig. 3.

Leitfähigkeit von schlechtleitenden Substanzen die Oberflächenladungen die Ergebnisse stark beeinflussen und sogar eine Stromrichtungsänderung bewirken können. A. D. Goldhammer[2]) stellte fest, daß die Proben Fig. 1 und 3 gut reproduzierbare Messungen ergeben, dagegen die Probe Fig. 2 eine Streuung der Beobachtungspunkte aufweist, die weit aus den Grenzen der möglichen Meßfehler herausfallen. Die an Probe 2 gemessenen Stromstärken sind immer größer als die mit der Probe 3 beobachteten.

Weitere Versuche wurden an dünnen Platten gemacht, wobei sich zeigte, daß sich zufolge des jeweiligen Feuchtigkeitszustandes der Atmosphäre Diskrepanzen in den einzelnen Meßreihen bis zu 1000% ergaben.

---

[1]) F. Seidl, ZS. f. Phys. **76**, 565, 1932. — [2]) A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **84**, 212, 1933.

Es sei auch noch erwähnt, daß es Goldhammer gelungen ist, auf künstliche Weise, durch Feuchtigkeitsänderungen die Oberflächenleitung zu variieren und dabei die von F. Seidl[1]) testgetsellte Stromumkehr hervorzurufen.

Durch die unglaubwürdige Erscheinung der Stromumkehr sah ich mich veranlaßt, dieselbe auf Grund von Änderung der Druckbedingungen und Elektrodenform zu untersuchen. Zunächst wurde die Anordnung der Belegungen beibehalten, wie sie in der bereits genannten Arbeit Verwendung fanden. Bei keinem der in dieser Art hergestellten Prüfungsexemplare stellte sich eine Stromumkehr ein. Das Leitfähigkeitsgefäß war diesmal von anderer Konstruktion, so daß die Bemerkung von Goldhammer, daß bei dem von mir früher verwendeten Apparat[1]) Oberflächenladungen auf dem Bernsteinstück, das zur Befestigung der Spannungsführung diente, sich ausbilden und zur Stromumkehr mitwirken könnten, diesmal nicht zutreffend erscheinen würde.

Im neuerlich verwendeten Leitfähigkeitsgefäß war die Elektrodenzuführung derart, daß die Bernsteinstücke, welche als Träger der Elektroden dienten, diametral eingebaut waren und dadurch eine gegenseitige Beeinflussung der Elektroden durch Oberflächenladung des Bernsteins ausgeschlossen war.

Die einzelnen Proben wurden bei Atmosphärendruck, Niedervakuum und Hockvakuum untersucht. Die Elektrodenbelegungen wurden durch Kathodenzerstäubung vorgenommen, um jede Fehlerquelle, die durch schlechte Elektrodenauflage bewirkt wird, zu vermeiden.

Unter den zur Messung herangezogenen Präparaten zeigte eines eine ganz besonders gute Reproduzierbarkeit. Es hatte die Elektrodenform Fig. 2. Im Verlaufe von einigen Tagen wurde zunächst eine Stromkurve bei Atmosphärendruck und hernach eine solche im Nieder- und Hochvakuum und bei erhöhter Temperatur aufgenommen. Schließlich folgte abermals eine Messung der Volumenleitfähigkeit bei Atmosphärendruck. Die Fig. 4 zeigt, daß die beiden bei Atmosphärendruck gemessenen Kurven K (○) und K (×) unbedeutende Abweichungen voneinander zeigen.

Die Temperaturerhöhung wurde so vorgenommen, daß ein aus Cekasdraht gewickelter elektrischer Ofen auf die spannungsführende Elektrode aufgesetzt wurde und dadurch im Bernstein gegenüber der anderen Elektrode ein Temperaturgefälle entstand. Es wurde darauf geachtet, daß dieses während der ganzen Messung konstant blieb. Die Art der verwendeten Elektrodenform zeigte sich in bezug auf die Reproduzierbarkeit keineswegs

[1]) F. Seidl, l. c.

als unzureichend und auch die Vorbehandlung des verwendeten Präparates durch Druck und geringfügige Temperaturänderungen wirkte sich nicht nachteilig für die Reproduzierbarkeit aus. Diese Probe war aus klarem, mit ganz besonderer Sorgfalt behandelten Naturbernstein hergestellt. Die Bestäubung mit Silber geschah mit kurzzeitigen Unterbrechungen, um dabei das Material nicht unnötigerweise zu erwärmen.

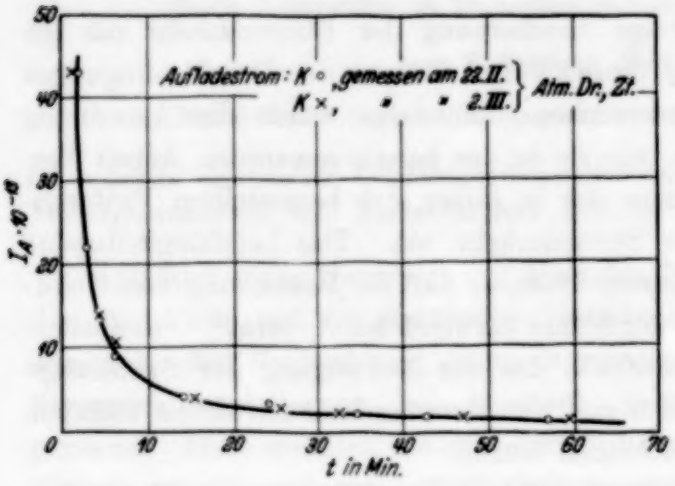


Fig. 4.

Es sei in aller Kürze die Versuchsanordnung beschrieben, die in ihren Hauptbestandteilen für den in Betracht kommenden Zweck wenig von den bisher verwendeten Anordnungen abweicht. Die Ladungsmessungen wurden mit einem Quadrantenelektrometer von der Empfindlichkeit $6{,}5 \cdot 10^{-4}\,V/p$ ausgeführt. Die Gesamtkapazität von Elektrometer und Präparat samt Leitfähigkeitsgefäß betrug 109 cm, so daß eine Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers von $7{,}87 \cdot 10^{-14}$ Coul. vorhanden war. Die Temperaturkonstanz wurde durch ein Thermoelement kontrolliert. Eine Elektrodenzuleitung im Leitfähigkeitsgefäß war in Röhrenform gehalten und führte axial ein Thermoelement, dessen Lötstelle direkt die Auflagestelle von Elektrode und Bernsteinpräparat berührte. Ein Galvanometer von der Empfindlichkeit $3 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil diente zur Eichung desselben. Das Hochvakuum wurde durch eine zweistufige Hg-Pumpe nach Leybold konstant gehalten. Die Meßmethode, Kapazitätsbestimmung, Isolationsprüfungen und elektrostatischer Schutz wurden so gehandhabt, wie ich es in früheren Arbeiten bereits erwähnte.

Der Verlauf der Untersuchungen war immer derart, daß die Stromkurve, welche bei Atmosphärendruck aufgenommen worden ist, am höchsten, darunter die Kurve, welche im Niedervakuum gemessen wurde, und unter diese die Hochvakuumkurve zu liegen kam.

Die folgenden Tabellen geben die gemessenen Werte des Präparates III wieder. Es handelt sich hier um Stromkurven (Fig. 5), die bei Atmosphärendruck, ferner im Hochvakuum bei Zimmertemperatur und im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur aufgenommen worden sind.

Präparat III. Angelegte Spannung 280 Volt, $D = 2{,}8$, $C_g = 109$ cm. Elektrometerempfindlichkeit $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Volt/p, Elektrometergang 0,004 p/sec, $C_p = 5{,}36$ cm; C_g bedeutet die Gesamtkapazität, C_p die Präparatkapazität.

Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.		Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.	
20 sec	$170 \cdot 10^{-13}$	Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur	3 sec	$720 \cdot 10^{-13}$	Im Hochvakuum bei Zimmertemperatur
1 min 32	38		1 min 2	57	
4 20	14		1 45	29	
6 25	11		3	15	
8 23	82		4 15	9,5	
9 55	5,8		5 45	7,6	
12 35	5,1		10	5,2	
15 35	4,1		12 25	3,9	
20 30	3,2		14 25	3,9	
25 40	3,8		16 39	3,3	
32 30	2,3		19 20	3,0	
46 45	1,8		21 49	2,5	
59 30	1,5		24 4	2,5	
69 30	1,5		28 29	2,2	
83 4	1,5		32 42	2,2	
90 50	1,1		36 3	2,0	
102 30	0,89		41 44	1,6	
			45	1,5	
			53 3	1,3	
			59 48	1,1	

Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.		Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.	
5 sec	$550 \cdot 10^{-13}$	Im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur	27 min 45 sec	$3{,}1 \cdot 10^{-13}$	Im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur
56	76		31 15	2,9	
1 min 50	39		35 20	2,6	
3 10	26		39 45	2,5	
5 55	17		50	2,0	
6 15	10		56 20	1,8	
8 55	7,4		62 30	1,5	
13 45	6,0		79 10	1,5	
17 5	4,1		86 15	1,3	
20 45	3,9		98 45	1,1	
24 28	3,6		109 15	1,1	

Bekanntlich gilt für den anomalen Ladungsstrom y_1 angenähert die Formel:

$$y_1 = B \cdot t^{-n}, \qquad n < 1.$$

Trägt man den Logarithmus der y_1-Werte auf die Ordinate auf und den Logarithmus der Zeit auf die Abszisse, so erhält man Gerade, deren Gleichung durch die Beziehung

$$\lg y_1 = \text{Const} - n \lg t$$

gegeben ist.

Wendet man diese Darstellung bei den hier gemachten Untersuchungen an, so erhält man Gerade, die angenähert parallel verlaufen. Folgende graphische Darstellung gibt den Verlauf des anomalen Ladungsstromes $y_1 = J - J_\infty$ wieder, wenn er im rechtwinkligen Koordinatensystem logarithmisch aufgetragen wird (Fig. 6).

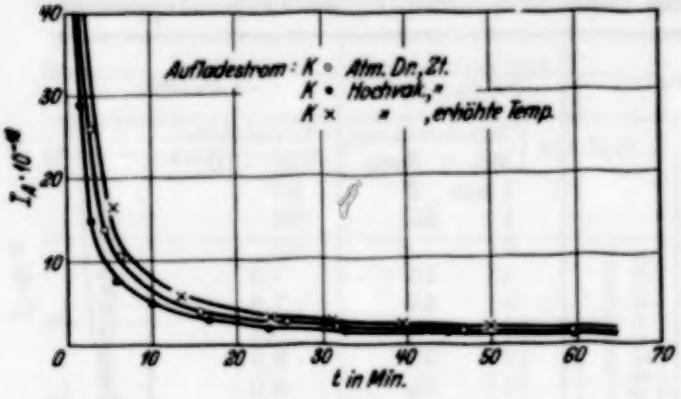


Fig. 5.

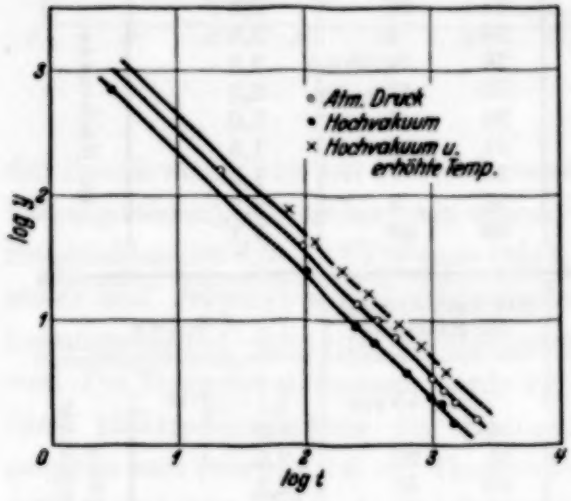


Fig. 6.

Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ergab sich als Mittelwert für $n = 0{,}91$, bei Hochvakuum und Zimmertemperatur beträgt der Mittelwert für $n = 0{,}91$ und bei Hochvakuum und erhöhter Temperatur ist der Mittelwert für $n = 0{,}88$.

Es folgt hieraus, daß bei den hier vorgenommenen Druck- und Temperaturänderungen wohl B, aber nicht n seinen Wert ändert. Im Hochvakuum entspricht B ein kleinerer Wert und bei erhöhter Temperatur ein größerer Wert als bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur. Die gefundenen Resultate bestätigen wieder die Gültigkeit der Näherungsformel

$$y_1 = B \cdot t^{-n}.$$

Die bisher besprochenen Kurven wurden alle an ein und demselben Präparat III gemessen. Die Form desselben und die der aufgestäubten Silberelektroden war jene, wie sie Fig. 2 zeigt.

Gleichlaufende Messungen mit Bernstein von der Präparatform III Fig. 3 sind noch nicht abgeschlossen und werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Über ein Dualitätsprinzip in der Optik.

Von **M. Herzberger** in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1934.)

Es sei an dieser Stelle aufmerksam gemacht auf ein grundlegendes optisches Gesetz, das insbesondere die Untersuchung der Abbildung der unendlich fernen Ebene erleichtert durch Übertragung auf ein endliches Problem; ein Gesetz, das gestattet, durch ein einfaches Übertragungsprinzip aus jedem optischen Gesetz, aus jedem optischen Begriff andere, duale zu entwickeln.

Ein Lichtstrahl ist durch einen seiner Punkte und seine Richtung gegeben. Wählen wir ding- und bildseitig je ein kartesisches Koordinatensystem, so können wir den Strahl festlegen, wenn wir die Koordinaten x, y seines Durchstoßungspunktes mit der Ebene $z = 0$ und seine Richtungskosinus ξ, η gegen die x, y-Achse kennen. In gleicher Weise ist der Bildstrahl durch x', y', ξ', η' festgelegt. Jedes optische Gesetz läßt sich, bei beliebig aber fest gewähltem Koordinatensystem dann darstellen als eine oder mehrere Gleichungen in den obigen acht Koordinaten.

Unser Dualitätsprinzip lautet dann, wie folgt.

Dualitätsprinzip: Ersetzen wir in einer durch diese acht Koordinaten ausgedrückten optischen Gleichung x, y durch $n\xi, n\eta$ (n Brechzahl des Dingraums) und $n\xi, n\eta$ durch $-x, -y$, so erhalten wir erneut eine optisch richtige Beziehung.

Ersetzen wir in einer durch diese acht Koordinaten ausgedrückten optischen Gleichung x', y' durch $n'\xi', n'\eta'$ (n' Brechzahl des Bildraums) und $n'\xi', n'\eta'$ durch $-x', -y'$, so erhalten wir erneut eine optisch richtige Beziehung.

Zunächst soll von der Anwendung des Dualitätsprinzips die Rede sein, natürlich nur an Hand einer Zahl ausgewählter, aber typischer Beispiele. An die Wahl des ding- und bildseitigen Koordinatensystems haben wir noch keine Bedingungen geknüpft. Wir wollen im folgenden verlangen, daß ein Strahl (der *Hauptstrahl*) existiere, der dingseitig mit der z-Achse, bildseitig mit der z'-Achse zusammenfalle, auf dem also sowohl der dingseitige Koordinatenanfang liege, als auch der bildseitige.

Den Strahlen durch den Koordinatenanfang ($x = y = 0$) entsprechen dann dual die zur z-Achse parallel einfallenden Strahlen ($\xi = \eta = 0$). Den Strahlen durch einen beliebigen, aber festen Punkt der Koordinatenebene $z = 0$ entsprechen dual die Strahlen eines Bündels paralleler Strahlen fester Richtung. Alle Sätze über die Abbildung der unendlich fernen Ebene gehen dual über in Sätze über Abbildung der Koordinatenebene $z = 0$.

Wir betrachten insbesondere jetzt die sogenannte Gaußsche Optik, d. h. wir setzen voraus, unser Hauptstrahl sei die Achse eines optischen Umdrehungssystems, und wir beschränken unsere Untersuchung auf die Abbildung *der* Strahlen, die in nächster Nachbarschaft der optischen Achse verlaufen. Der Durchstoßhöhe $h = \sqrt{x^2 + y^2}$ entspricht dual $n \sin \sigma = \sqrt{n^2 (\xi^2 + \eta^2)}$, hierin ist σ der Winkel, den ein Strahl mit der Umdrehungsachse bildet; dabei kann, da wir nur die Nachbarstrahlen betrachten, ohne weiteres der Sinus durch den Winkel ersetzt werden.

Wir wollen jetzt zu den beiden Hauptsätzen der Gaußschen Optik die dualen Sätze nach vorstehender Regel bilden und werden dabei Gelegenheit erhalten, einige grundlegende einfache optische Begriffsbildungen kennenzulernen.

Ein Punkt der Achse habe die Entfernung p vom Koordinatenanfang; die von ihm ausgehenden Strahlen mögen sich in einem Punkt vereinigen, der die Entfernung q vom bildseitigen Koordinatenanfang hat. p_∞ und q_∞ seien die Entfernungen des ding- bzw. bildseitigen Brennpunktes vom jeweiligen Ursprung. Sei Ding- und Bildbrennweite durch f bzw. f' gegeben, dann gilt nach Newton die Beziehung

$$(p - p_\infty)(q - q_\infty) = f f'. \tag{1}$$

Hierbei sind Ding- und Bildbrennweite durch die Beziehung

$$\frac{f}{n} = -\frac{f'}{n'} \tag{2}$$

verbunden. Der Abbildungsmaßstab β', in dem ein achsensenkrechtes Linienelement abgebildet wird, ergibt sich zu

$$\beta' = \frac{f}{p - p_\infty} = \frac{q - q_\infty}{f'}. \tag{3}$$

Um die hierzu dualen Gleichungen zu finden, müssen wir alle in (1) bis (3) vorkommenden Größen durch h, σ, h', σ' ausdrücken.

Die Gaußsche Optik lehrt uns

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{h}{\sigma}, & q &= \frac{h'}{\sigma'}, \\ p_\infty &= \left(\frac{h}{\sigma}\right)_{\sigma' = 0}, & q_\infty &= \left(\frac{h'}{\sigma'}\right)_{\sigma = 0}, \\ f &= \left(\frac{h'}{\sigma}\right)_{\sigma' = 0}, & f' &= \left(\frac{h}{\sigma'}\right)_{\sigma = 0}, \\ \beta' &= \frac{n \sigma}{n' \sigma'}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Unsere Gleichungen schreiben sich daher:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{h}{\sigma}-\left(\frac{h}{\sigma}\right)_{\sigma'=0}\right)\left(\frac{h'}{\sigma'}-\left(\frac{h'}{\sigma'}\right)_{\sigma=0}\right)=\left(\frac{h'}{\sigma}\right)_{\sigma'=0}\left(\frac{h}{\sigma'}\right)_{\sigma=0},\\
&\left(\frac{h'}{n\sigma}\right)_{\sigma'=0}=-\left(\frac{h}{n'\sigma'}\right)_{\sigma=0},\\
&\beta'=\frac{n\sigma}{n'\sigma'}=\frac{\left(\frac{h'}{\sigma}\right)_{\sigma'=0}}{\frac{h}{\sigma}-\left(\frac{h}{\sigma}\right)_{\sigma'=0}}=\frac{\frac{h'}{\sigma'}-\left(\frac{h'}{\sigma'}\right)_{\sigma=0}}{\left(\frac{h}{\sigma'}\right)_{\sigma=0}}.
\end{aligned}\right\}\quad(\mathrm{I})$$

Mit Hilfe des dingseitig angewandten Dualitätsprinzips werden daraus die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\sigma}{h}-\left(\frac{\sigma}{h}\right)_{\sigma'=0}\right)\left(\frac{h'}{\sigma'}-\left(\frac{h'}{\sigma'}\right)_{h=0}\right)=\left(\frac{h'}{h}\right)_{\sigma'=0}\left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right)_{h=0},\\
&\left(\frac{h'}{h}\right)_{\sigma'=0}=\left(\frac{n\sigma}{n'\sigma'}\right)_{h=0},\\
&-\frac{nh}{n'\sigma'}=\frac{\left(\frac{h'}{h}\right)_{\sigma'=0}}{\frac{\sigma}{h}-\left(\frac{\sigma}{h}\right)_{\sigma'=0}}=\frac{\frac{h'}{\sigma'}-\left(\frac{h'}{\sigma'}\right)_{h=0}}{\left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right)_{h=0}}.
\end{aligned}\right\}\quad(\mathrm{II})$$

Wenden wir das Dualitätsprinzip auf diese Gleichungen bildseitig an, so finden wir

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\sigma}{h}\right)-\left(\frac{\sigma}{h}\right)_{h'=0}\left(\frac{\sigma'}{h'}-\left(\frac{\sigma'}{h'}\right)_{h=0}\right)=\left(\frac{\sigma'}{h}\right)_{h'=0}\left(\frac{\sigma}{h'}\right)_{h=0},\\
&-n'\left(\frac{\sigma'}{h}\right)_{h'=0}=n\left(\frac{\sigma}{h'}\right)_{h=0},\\
&\frac{nh}{n'h'}=\frac{\left(\frac{\sigma'}{h}\right)_{h'=0}}{\frac{\sigma}{h}-\left(\frac{\sigma}{h}\right)_{h'=0}}=\frac{\frac{\sigma'}{h'}-\left(\frac{\sigma'}{h'}\right)_{h=0}}{\left(\frac{\sigma}{h'}\right)_{h=0}}.
\end{aligned}\right\}\quad(\mathrm{III})$$

Wir wollen jetzt in (III) wieder zu anschaulicheren Koordinaten übergehen (der auch sehr interessante Übergang in II sei dem Leser bzw. einer am anderen Ort erscheinenden ausführlicheren Darstellung überlassen).

Wir setzen formal

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\sigma'}{h}\right)_{h'=0}=\frac{1}{g_0},\quad\frac{h'}{h}=\delta',\\
&\left(\frac{\sigma}{h'}\right)_{h=0}=\frac{1}{g^0}.
\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

Die in (5) eingeführten, zu Brennweite und Abbildungsmaßstab dualen Größen haben in der geometrischen Optik eine wichtige und anschauliche Bedeutung. Betrachten wir zunächst die Größe δ'. Die vom Punkte $P\,(z = p)$ ausgehenden Strahlen projizieren die Koordinatenebene Punkt für Punkt auf die bildseitige Koordinatenebene. Die dadurch erzeugte geometrische Zuordnung (nicht optische Abbildung) bezeichnen wir mit Gullstrand als *optische Projektion*. Jeder Figur der Ebene $z = 0$ entspricht dabei bildseitig eine im Maßstab δ' ähnliche Figur in der Ebene $z' = 0$. Wir bezeichnen δ' als *Projektionsmaßstab*.

Die Größen g_0' und g^0 lassen sich wie folgt deuten. Wir bringen unser Auge in den Dingursprung $z = 0$ und betrachten von dort die bildseitige Koordinatenebene. Ein in dieser Ebene gelegener Gegenstand (h') erscheint dann dem Auge unter demselben Winkel σ, unter dem er erscheinen würde, wenn er auf einer Ebene in der Entfernung g^0 vom Ursprung läge. Es mag deshalb erlaubt sein, g^0 als dingseitige Entfernung der Bildkoordinatenebene vom Bildursprung zu bezeichnen. Ebenso können wir g_0' deuten als bildseitige Entfernung der Dingkoordinatenebene vom Bildursprung.

$(\mathrm{III})_2$ gibt dann die wichtige Gleichung

$$\frac{g^0}{n} = -\frac{g_0'}{n'}, \tag{6}$$

die man auch als Reziprozitätssatz von Hamilton bezeichnen kann. Die Formeln III nehmen nach Einführung unserer Größen die Gestalt an

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p^0}\right)\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0}\right) &= \frac{1}{g^0}\,\frac{1}{g_0'}, \\ \frac{n'\,\delta'}{n} &= \frac{\dfrac{1}{p} - \dfrac{1}{p^0}}{\dfrac{1}{g_0'}} = \frac{\dfrac{1}{g^0}}{\dfrac{1}{q} - \dfrac{1}{q_0}}; \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Gleichungen, deren Aufbau nicht komplizierter ist, wie der der Gleichungen (1) bis (3), und die vor den anderen sogar den Vorzug haben, daß die Größen g^0, g_0' anschaulicher zu definieren sind als die Brennweiten f, f'.

An einem weiteren Beispiel wollen wir die Bedeutung des Dualitätsprinzips aufweisen. Die Größe δ', der Projektionsmaßstab, hängt selbstverständlich im allgemeinen ab von der Lage des projizierenden Zentrums. Legen wir jedoch die Koordinatenebenen durch konjugierte Punkte (aus $x = y = 0$ folgt $x' = y' = 0$), so wird der Projektionsmaßstab gleich dem Abbildungsmaßstab, also für jedes Projektionszentrum eine Konstante.

Wenden wir auf diesen trivialen Tatbestand ding- und bildseitig unser Dualitätsprinzip an. Der Tatsache, daß die Koordinatenanfänge konjugiert liegen (aus $x = y = 0$ folgt $x' = y' = 0$) entspricht dual die Untersuchung eines brennpunktlosen Systems, eines Fernrohres (aus $\xi = \eta = 0$ folgt $\xi' = \eta' = 0$), dem Projektionsmaßstab δ' entspricht dual der Abbildungsmaßstab β'. So lautet der duale Satz:

In einem brennpunktlosen System, und nur in einem solchen ist der Abbildungsmaßstab für alle Punkte der Achse gleich. Ihre volle Bedeutung zeigt das Dualitätsprinzip natürlich erst, wenn man von der Gaußschen Optik zur Betrachtung der Umgebung eines allgemeinen Strahles oder zu der Betrachtung der Abbildung bei endlicher Öffnung und endlichem Bildfeld übergeht. Die Behandlung des ersten Problems hat Verfasser in einer demnächst in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erscheinenden Arbeit durchgeführt, die Behandlung der weiteren Frage steht noch aus. Die Tatsache, daß die Verallgemeinerung des Begriffs des Abbildungsmaßstabs [siehe (4)] mit dem Sinusverhältnis zusammenhängt, während das optische Projektionsverhältnis h'/h dem Tangentenverhältnis proportional läuft, deutet schon an, in welcher Richtung die weiteren Untersuchungen vorgetrieben werden müssen. Es mag die Bemerkung hinzugefügt werden, daß sämtliche hier eingeführten Elementarbegriffe und die zugehörigen dualen Größen sich auf endliche Öffnung bzw. endliches Bildfeld übertragen lassen.

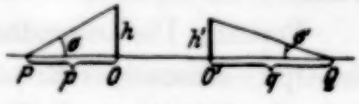


Fig. 1.

Zum Beweise des Grundgesetzes sei auf folgendes hingewiesen. Aus der Gültigkeit des Satzes von Fermat: Der Lichtstrahl legt zwischen zwei Punkten seiner Bahn stets einen solchen Weg zurück, daß die erste Variation des Lichtweges verschwindet, folgt, daß für eine beliebige Strahlenmannigfaltigkeit der Ausdruck

$$n' \mathfrak{s}' \, \mathrm{d}\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} \, \mathrm{d}\mathfrak{a} = \mathrm{d}S \tag{8}$$

stets ein totales Differential ist. Hierin seien $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{s}'$ die Einheitsvektoren in Richtung des Strahls, dessen Punkte durch $\mathfrak{a} + \partial\,\mathfrak{s}$, $\mathfrak{a}' + \partial\,\mathfrak{s}'$ gegeben seien.

Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} V &= S + (n\mathfrak{s} \cdot \mathfrak{a}) \\ V' &= S - (n'\mathfrak{s}' \cdot \mathfrak{a}'), \end{aligned}\right| \tag{9}$$

so wird

$$\begin{aligned} \mathrm{d}V &= (n'\mathfrak{s}')\,\mathrm{d}\mathfrak{a}' + \mathfrak{a}\,\mathrm{d}(n\mathfrak{s}) \\ \mathrm{d}V' &= -\mathfrak{a}'\,\mathrm{d}(n'\mathfrak{s}') - n\mathfrak{s}\,\mathrm{d}\mathfrak{a}. \end{aligned}$$

In seiner Strahlenoptik hatte Verfasser die sämtlichen Sätze der Strahlenoptik aus der Tatsache abgeleitet, daß die rechte Seite von (8) ein totales Differential ist. (9) muß nun ganz entsprechend die dualen Sätze liefern. Der Übergang von (8) zu (9) wird in der Optik häufig als Übergang vom Streckeneikonal zum gemischten Eikonal betrachtet, in der Mathematik ist er seit langem unter dem Namen „Legendre-Transformation" bekannt.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen.

Die Formeln (8) und (9) setzen nicht voraus, daß $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ auf der (x, y)-Ebene bzw. (x', y')-Ebene variieren. Es lassen sich duale Gesetze auch aussprechen, wenn wir krummlinige Koordinaten wählen. Diese Bemerkung kann sich bei der Untersuchung der Abbildung krummliniger Flächen als nützlich erweisen.

Ferner: Die Legendre-Transformation behält ihre Bedeutung auch in der Optik anisotroper Mittel. Wir haben in diesem Fall nur in allen Formeln statt des Vektors $n\,\mathfrak{s}$ in Richtung des Strahls den Vektor $\mathfrak{n}$ in Richtung der Normalen zu betrachten.

Jena, Zeisswerk, im Juli 1934.

Über das anodische Verhalten des Thalliums in den Halogenwasserstoffsäuren.

Von **Otto Pip** in Darmstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1934.)

Die Eigenschaft der Ventilmetalle, in bestimmten Elektrolyten bei anodischer Polarisation eine Sperrschicht zu bilden, wurde von E. Müller und K. Schwabe[1]) auch an solchen Metallen gefunden, die gewöhnlich keine Ventilwirkung zeigen, aber in gesättigten Lösungen ihrer Salze bei Anlegung einer Spannung in einen als Bedeckungspassivität bezeichneten Zustand übergehen.

Ich stellte mir die Aufgabe, das anodische Verhalten des Tl in den Halogenwasserstoffsäuren und in den wässerigen Lösungen ihrer Na-Salze zu untersuchen; denn eine Tl-Anode könnte, ähnlich wie es A. Güntherschulze[2]) beim Silber fand, in Halogenwasserstoffsäuren eine Deckschicht ausbilden. Beim Silber übt Art und Konzentration des Elektrolyten einen Einfluß auf die Sperrwirkung und die Erscheinung der sogenannten Funkenspannung aus, bei der unter starker Funkenbildung Gasentladung erfolgt. Es erschien daher interessant, festzustellen, bis zu welchen Spannungen man beim Tl gelangen kann, ohne daß ein dem Spannungsanstieg entsprechender Strom zu beobachten ist.

Da das zuerst zur Verwendung benutzte Tl Verunreinigungen von Pb und Sesquioxyd enthielt, wurde im folgenden ein besonders gereinigtes Tl verwendet, das ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktor Pützer der Gewerkschaft Sachtleben verdanke.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in einer von K. Schwabe[3]) beschriebenen Elektrolysierzelle bei einer Thermostattemperatur von $20{,}0 \pm 0{,}05^0$ vorgenommen. Die Tl-Anoden wurden nach dem Einkitten mit Schmirgelpapier (1—00) abgeschliffen, wobei es für die Versuche gleich war, ob die Polarisation an einer glatten polierten oder rauhen Oberfläche stattfand, da durch anfängliches Inlösunggehen des Tl dessen Oberfläche doch verändert wurde.

---

[1]) E. Müller u. K. Schwabe, ZS. f. Elektrochem. **38**, 407, 1932. — [2]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **26**, 372, 1908. — [3]) K. Schwabe, ZS. f. Elektrochem. **39**, 791, 1933.

Als Kathode diente ein nach einer Methode von O. W. Brown[1]) mit Tl überzogenes Cu-Blech, das zu einem Zylinder von 30 mm Höhe und 45 mm Durchmesser gebogen war. So bestand die Kathode aus dem gleichen Metall wie die Anode und konnte ihrer im Verhältnis zur Anode großen Oberfläche von etwa 76 cm^2 wegen als unpolarisierbar angesehen werden.

Die Anfangsspannung betrug in allen Fällen 10 Volt. Der Verlauf der Stromstärke mit der Zeit wurde an einem Milliamperemeter verfolgt. Hatte der Strom einen konstanten unteren Grenzwert erreicht, so wurde die Anodenspannung um je 5 Volt auf einen höheren wieder konstant gehaltenen Wert gesteigert und so fort bis zu einer Spannung, bei der mit einem zischenden Geräusch ein Funkenspiel eingeleitet wurde und stürmische Gasentladung an der Anode erfolgte. Dabei stieg die Stromstärke auf beträchtliche Werte an. Um einwandfreie reproduzierbare Werte der Funkenspannung zu erhalten, durfte während der Polarisation der Strom niemals unterbrochen werden.

Versuchsergebnisse.

1. Thallium in NaF, NaCl, NaBr *und in* NaJ. Bei Verfolgung der anodischen Vorgänge in den wässerigen Lösungen von NaF, NaCl, NaBr und NaJ konnte folgendes festgestellt werden. In NaF und NaJ, ebenso wie in sehr verdünnten NaCl- und NaBr-Lösungen, kommt es nicht zur Ausbildung einer Deckschicht, vielmehr steigt der Strom unter Anionenentladung mit der Spannung bis zu den höchsten Werten an.

Wird aber Tl in stärkeren Lösungen von NaCl und NaBr anodisch beladen, so geht es anfangs einwertig in Lösung unter gleichzeitiger O_2-Entwicklung. Hierbei führt der in den Elektrolyten übergehende Sauerstoff an der alkalischen Kathode das $Tl^{\cdot}$-Ion in $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Hydroxyd über, was mit Gelbfärbung der Lösung verbunden ist, ein Vorgang, der in den freien Säuren nicht stattfindet.

Ist nach kurzer Zeit an der Anode Sättigungskonzentration eingetreten, so wird ein steiler Abfall der Stromstärke beobachtet, da nach Erreichung der Sättigung an dem anodisch gebildeten Salz dieses in fester Form auf der Elektrode gebildet wird. Diese Deckschicht bildet sich bei jeder an die Zelle angelegten Spannung, die unterhalb der Funkenspannung liegt, aus, wobei in keinem Falle ein Potential erreicht wird, bei dem Anionenentladung erfolgt. In stärkeren Lösungen beträgt die Zeit bis zum Abfall des Stromes entsprechend der Löslichkeitsabnahme der Salze nur wenige Sekunden.

[1]) O. W. Brown u. Mc Glynn, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **53**, 351, 1928.

Nach Eintritt der Bedeckung erfolgt ein weiteres langsames Absinken des Stromes nach einem unteren Grenzwert hin. Dieser wird in weniger verdünnten Lösungen eher erreicht als in verdünnten, und da in verdünnten Lösungen die Diffusion der an der Anode gebildeten Ionen in das Innere des Elektrolyten der Bildung festen Salzes entgegenwirkt, ist dieser Grenzstrom in den verdünnten Elektrolyten viel größer.

Wird die anodische Beladung langsam weiter gesteigert, so wird bei einer bestimmten Spannung, der Funkenspannung, die Deckschicht plötzlich mit einem zischenden Geräusch durchschlagen und unter mächtiger Funkenentladung setzt stürmische Gasentwicklung ein. Hierbei werden in bevorzugtem Maße Anionen entladen, ein Vorgang, welcher fast immer ein noch positiveres Potential erfordert als es der Oxydationsvorgang $Tl' \rightarrow Tl'''$ verlangt. Tabelle 1 enthält die im Verlauf der anodischen Polarisation erreichten Funkenspannungen.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Funkenspannung von der Konzentration des Elektrolyten.

Elektrolyt \ Molarität	0,1 m	0,3 m	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m
Na F	—	—	—	—	—	—
Na Cl	—	85	80	60	55	45
Na Br	—	—	50	55	50	35
Na J	—	—	—	—	—	—

2. Thallium in HF, HCl, HBr *und* HJ. Die freien Halogenwasserstoffsäuren zeigen ein ähnliches Verhalten wie ihre Na-Salze, insofern als es nur in HCl und in HBr zur Ausbildung von Deckschichten kommt. Ein Unterschied gegenüber den Salzen besteht darin, daß eine Tl-Anode in den freien Säuren höhere Funkenspannungen verlangt (Tabelle 2) und das Maximum dieser Funkenspannungen nach höheren Elektrolytkonzentrationen verschoben wird (Fig. 1). Dies kann jedoch nicht daran liegen, daß in den

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Funkenspannung von der Konzentration des Elektrolyten.

Elektrolyt \ Molarität	0,1 m	0,3 m	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m	3,0 m
H F	—	—	—	—	—	—	—	—
H Cl	—	80	110	140	60	55		
H Br	—	—	—	—	20	60	40	35
Na J	—	—	—	—	—	—	—	—

Säuren andere Verhältnisse als bei den Salzen vorliegen, indem bei diesen die kathodischen Produkte, z. B. NaOH bei NaCl, an die Anode gelangen könnten. Denn bei ruhendem Elektrolyten ist es der kathodisch gebildeten Lauge unmöglich gemacht, an die Anode zu gelangen.

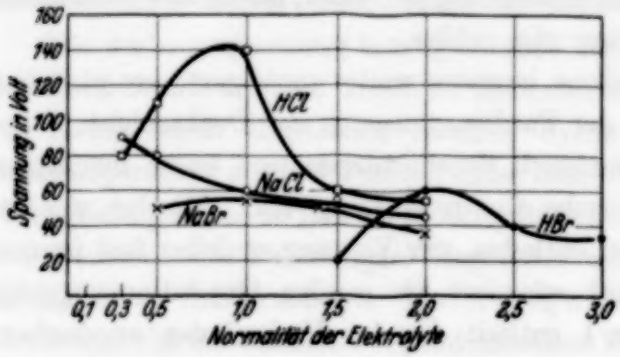


Fig. 1. Funkenspannung bei verschiedenen Elektrolyten in Abhängigkeit von ihrer Konzentration.

Anodische Polarisation des Tl in den Halogenwasserstoffsäuren bei steigender Polarisationsspannung. Eintritt einer Bedeckung nur in HCl und HBr, sowie in NaCl und NaBr. Verfolgung des Grenzstromverlaufs und Beobachtung der Funkenspannung. Abhängigkeit von Diffusionserscheinungen und dem Entladungspotential des Elektrolytanions. Einfluß von Fremdmetallen. Übereinstimmung mit den Ergebnissen von E. Müller und K. Schwabe.

Um festzustellen, ob hier Diffusionserscheinungen eine Rolle spielen, indem bei ruhendem Elektrolyten durch die schnelle Abwanderung der H-Ionen von der Tl-Anode der Widerstand des Elektrolyten steigt und damit die Funkenspannung heraufgesetzt wird, wurden Versuche mit rotierender Elektrode unternommen. Da sich dabei eine konstante Elektrolytkonzentration einstellt, war anzunehmen, daß die Funkenspannungen in den Säuren sich den Salzen angleichen würden.

Tabelle 3 gibt Versuche in NaCl und HCl bei rotierender Tl-Anode wieder. Tatsächlich konnte z. B. in einer 0,5 n HCl-Lösung mit 80 Volt die gleiche Funkenspannung wie in einer 0,5 n NaCl-Lösung (bei ruhender Elektrode) erreicht werden; während allerdings in einer 0,5 n NaCl-Lösung die Spannung auf 105 Volt erhöht werden mußte, ehe es zur Anionenentladung kam. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß im Falle der Salze nunmehr ein ungehinderter Verkehr zwischen den Elektroden stattfindet. In Tabelle 3 fällt der steile Anstieg des Grenzstromes mit steigender Anodenspannung auf.

Tabelle 3. Stromdichten nach je 20 Minuten bei rotierender Elektrode.

Angelegte Spannung in Volt	0,5 n HCl	0,5 n NaCl	Angelegte Spannung in Volt	0,5 n HCl	0,5 n NaCl
10	0,45	1,85	70	7,0	14
20	0,65	3,5	80	45,5	20
30	0,84	6,0	90		27
40	1,1	8,0	100		38
50	2,6	10,0	105		150
60	4,3	12,0			

3. Thallium-Legierungen in NaCl. Es wurde weiterhin das anodische Verhalten von Tl-Legierungen in einer 0,5- und 1,0 n NaCl-Lösung untersucht, um einen Einfluß der Fremdmetalle auf die Bildung einer sperrenden Schicht festzustellen.

Tabelle 4.

Funkenspannungen verschiedener Tl-Legierungen in NaCl.

Elektrolyt \ Anode	Tl (chem. rein)	Tl-Ag 1%	Tl-Au 0,8%	Tl-Hg
0,5 n Na Cl	80	70	—	80
1,0 n Na Cl	60	50	—	60

Wird Tl mit 1% Silber legiert, einem Metall, das nach Güntherschulze[1]) ähnliche elektrolytische Ventilwirkungen zeigt, und anodisch beladen, so zeigt es auch jetzt noch die Erscheinung der Sperrwirkung, aber die Funkenspannung (s. Tabelle 4) wird um 10 Volt herabgesetzt. Auch bei einer Tl-Au-Legierung von 0,8% Gold kam es zur Ausbildung einer die Anode bedeckenden Schicht und durch die Konzentrationspolarisation zu einem Abfall der Stromstärke, aber bei allen an die Zelle angelegten Spannungen war feine Gasentladung zu beobachten. Unter dem Mikroskop war die sperrende Schicht über und über mit feinen Poren durchsetzt.

Eine in einer Sublimatlösung mit Hg amalgamierte Tl-Elektrode verhielt sich wie eine reine Tl-Anode. Sie zeigte das gleiche passive Verhalten, obwohl man hier annehmen müßte, daß infolge der geringen Anzahl lösungsfähiger Stellen schon bei geringen Spannungen Cl-Entwicklung eintreten würde.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Das Verhalten des Tl, in HF und NaF, bei anodischer Beladung keine sperrende Schicht ausbilden zu können, erklärt sich aus seiner Eigenschaft, mit dem F-Ion leicht lösliche Salze zu bilden.

In den übrigen Halogenwasserstoffsäuren ist es aber nicht möglich, das Verhalten des Tl nach der Löslichkeit seiner Halogenide zu beurteilen, da gerade das Tl in HJ, trotz der Schwerlöslichkeit des TlJ, keine Deckschichten aufweisen kann, vielmehr ist hier ein Zusammenhang mit dem Entladungspotential der Säureanionen gegeben, indem vom J zum Cl bei steigendem Entladungspotential die Bildungsmöglichkeit von Sperrschichten größer wird und die Funkenspannungen beim Cl am höchsten liegen.

[1]) A. Güntherschulze, l. c.

Während also in HCl und HBr von gewissen Elektrolytkonzentrationen ab, bei einer Anfangsspannung von 10 Volt, gemäß der von E. Müller und K. Schwabe[1]) vertretenen Auffassung, nach Erreichen der Sättigung an dem anodisch gebildeten Salz dieses direkt in fester Form an dem Metall gebildet wird, ist in HJ schon vorher ein Potential erreicht, bei dem J_2-Entladung erfolgt.

Da das freie Jod im Elektrolyten nicht schnell genug in dem Maße beseitigt werden kann, wie es entsteht, ist es durch seine Konzentrationsanhäufung um die Anode die Ursache einer dauernd sinkenden Stromstärke. Der schließliche Stromanstieg erklärt sich durch die löslichkeitssteigernde Wirkung der J-Ionen, freies Jod zu binden. Diese Beobachtung ist also auch ein Beweis dafür, daß die Einstellung der Grenzstromstärke durch die Sättigungsschicht um die Anode mitbestimmt wird.

Wird für entsprechendes Rühren gesorgt, verhindert man also die Anhäufung der anodisch gebildeten Salze in der Nähe der Anode und damit die Entstehung einer Konzentrationspolarisation, so fällt das Potential stark ab und die Stromstärke steigt beträchtlich an. An der rotierenden Elektrode wird die Abdiffusion derart schnell vollzogen, daß die Sättigungskonzentration nur schwer erreicht werden kann, um den Voraussetzungen einer gesättigten Salzlösung zu entsprechen. Es werden also zum Eintritt des Sättigungspotentials Stromdichten benötigt, die bei steigender Polarisationsspannung den steilen Stromanstieg ergeben.

Ebenso wirkt eine Stromunterbrechung. Beim Wiederschließen wird eine höhere Stromstärke beobachtet, die aber bald durch die Einstellung der früheren Sättigungskonzentration auf den ursprünglichen Wert fällt. Daß trotz der Bewegung des Elektrolyten die Funkenspannung in NaCl so beträchtliche Werte annimmt, liegt, wie schon erwähnt, daran, daß nunmehr die kathodischen Produkte ungehindert an die Anode gelangen und zu einer Verstärkung der sperrenden Schicht beitragen.

Wie die weiteren Versuche mit Tl-Legierungen zeigen, ist die nach W. J. Müller[2]) gegebene Vorstellung einer sekundär ausgeschiedenen Salzschicht wohl nicht anzunehmen, sondern eine nach der Auffassung von E. Müller durch direkte Überführung des Metalls in festes Salz völlig abgedeckte Elektrode. Nur so ist es möglich, daß die Ag-Atome der Metalloberfläche mit AgCl bedeckt werden und an diesem AgCl, welches ein höheres Leitvermögen als das TlCl aufweist, der frühere Funkendurchschlag erfolgt. Beim Au-Zusatz bilden die Au-Atome aktive Stellen, da Gold

[1]) E. Müller u. K. Schwabe, ZS. f. Elektrochem. **38**, 407, 1932. — [2]) W. J. Müller, ebenda **38**, 850, 1932.

leicht lösliche Salze bildet, und an diesen nicht abgedeckten Stellen erfolgt, da der Stromdurchgang auf diese wenigen Poren beschränkt bleibt, feine Gasentladung.

Folgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Die Versuche ergaben, daß sich nur in HCl und HBr, ebenso wie in den wässrigen Lösungen ihrer Na-Salze, elektrolytische Ventilwirkung durch Deckschichten herstellen ließ. Dabei hing diese Sperrwirkung von dem Entladungspotential des Elektrolytanions und die Funkenspannung von der Art und Konzentration des Elektrolyten ab. Auch stimmten die Einstellung des Grenzstromes und seine Abhängigkeit von der Abdiffusion der anodisch gebildeten Salze, sowie die Feststellung der direkten Bildung der Sperrschicht durch Anioneneinbezug ohne primäre Aussendung von Tl-Ionen in die Lösung mit den Ergebnissen von E. Müller und K. Schwabe überein.

Thallium ist genau wie Silber und alle Metalle, die eine hinreichende Löslichkeit im Elektrolyten besitzen, nur in wenigen Lösungen befähigt, Deckschichten auszubilden. Dabei haben diese Deckschichten gegenüber den reinen Ventilmetallen, die als Träger des Widerstandes hochisolierende Oxydschichten von außerordentlicher Durchschlagsfestigkeit besitzen, nur eine geringe Durchschlagsfestigkeit.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. K. Schwabe für seine fördernde Mithilfe und Beratung meinen besten Dank aussprechen.

Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben.

Von **Gerhard Apelt** in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die erhebliche Abnahme der Zerreißfestigkeit von Glasstäben mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit für Zimmertemperatur ausschließlich auf eine Zunahme der „Spiegel"größen zurückzuführen ist. Plastische Verformung der Stäbe durch Verdrehung knapp unterhalb des Transformationspunktes ergibt keine sichere Beeinflussung der Zerreißfestigkeit in Zimmertemperatur.

§ 1. Aufgabe. Im Jahre 1899 hat Grenet bei Untersuchungen über die *Biegungsfestigkeit* von Glasstäben und -platten für verschieden lange Versuchsdauern eine bedeutende *Abnahme mit abnehmender Belastungsgeschwindigkeit* festgestellt[1]). Eigentliche *Ermüdungs*versuche an Gläsern wurden von mehreren Seiten ausgeführt, ergaben jedoch kein ganz einheitliches Resultat: Grenet fand einen ähnlichen Einfluß wie bei den erstgenannten Ergebnissen; die Schlagversuche von Welter zeigten keinen Ermüdungseffekt[2]); die Dauerbelastungsversuche von Graf ergaben zwar eine Erniedrigung der Biegungsfestigkeit gegen den gewöhnlichen Versuch, für mehrstündige Belastungen jedoch keine zeitliche Abhängigkeit[3]). Bei Grenet und K. H. H. Müller[4]) fanden sich Andeutungen für einen Ermüdungseffekt in Zugversuch.

Die Aufgabe der nachstehenden Versuche bestand zunächst darin, den von Grenet gefundenen *Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit im Zugversuch* zu überprüfen und aufzuklären. Für den Fall, daß es sich dabei um „Entfestigungs"erscheinungen handeln sollte, war es von Wichtigkeit, auch den Einfluß etwaiger „Verfestigungs"wirkungen kennenzulernen. Es wurden daher auch Zugversuche an Glasstäben angestellt, die vorher knapp unterhalb des Transformationspunktes eine bestimmte *plastische Verdrehungsverformung* erlitten hatten.

Zur Ausführung der Versuche dienten Glasstäbchen aus sogenanntem Thüringer Geräteglas der Firma Gundelach in Gehlberg, dessen Festigkeitseigenschaften von jenen der gleichbenannten Glassorte bei K. H. H. Müller[4])

[1]) M. Grenet, Bull. Soc. d'Encouragement (5) **4**, 1899, Nr. 6, sowie bei H. Le Chatelier (deutsch von H. Finkelstein), Kieselsäure und Silikate, S. 247ff. Leipzig 1920. — [2]) G. Welter, ZS. d. Ver. d. Ing. **70**, 772, 1926. — [3]) O. Graf, Glastechn. Ber. **7**, 143, 1929/30; Die Dauerfestigkeit der Werkstoffe und der Konstruktionselemente, S. 129ff. Berlin, Springer, 1929. — [4]) K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931, auf S. 439.

jedoch wesentlich verschieden waren[1]). Die nahezu kreisförmigen Stäbchenquerschnitte bewegten sich in einem Bereich von 1,14 bis 1,60 mm², um, wie die Nachprüfung bestätigte, eine Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit vom Stäbchenquerschnitt auszuschalten. Die Stäbchen besaßen ihre natürliche Feuerpolitur und waren optisch spannungsfrei; für einen Teil der Verdrehungsversuche wurden auch Stäbchen benutzt, die eine vielstündige Wärmebehandlung knapp oberhalb der Transformationstemperatur erfahren hatten. Alle Zugversuche wurden mit der von K. H. H. Müller benutzten Zerreißapparatur ausgeführt, die eine erschütterungs- und knickfreie stetige Belastungssteigerung gewährleistete und für Versuche in flüssiger Luft eine geeignete Zusatzeinrichtung erhielt. Die Befestigung der zentrierten Glasstäbchen in den Metallfassungen des Zerreißapparates erfolgte mit Siegellack, für die Tieftemperaturversuche wurden die Stäbchen mittels angeschmolzener kugelförmiger Verdickungen in hinterdrehte Fassungen eingehängt.

§ 2. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit. Zur Bestimmung des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit konnte die erstere etwa im Verhältnis 1: 1000 verändert werden; die Laststeigerung um ein Kilogramm erfolgte zwischen 0,95 sec und 16,5 min. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben in Zimmertemperatur.

Reziproke Belastungsgeschwindigkeit in sec/kg	Stäbchenquerschnitt in mm²	Zerreißfestigkeit Z in kg/mm²	„Spiegelfreie" Zerreißfestigkeit Z_0 in kg/mm²	Mittlere Spiegelfläche s in % des Stäbchenquerschnitts $\frac{s}{q} \cdot 100$	Anzahl der Versuche
0,95 ± 0,1	1,31 ± 0,15	13,1 ± 1,3	14,1 ± 1,2	6,8 (3,4 — 10,0)	14
1,8 ± 0,1	1,37 ± 0,08	12,0 ± 1,0	12,9 ± 0,9	7,1 (5,2 — 10,9)	8
6,5 ± 0,02	1,34 ± 0,25	11,5 ± 2,3	13,3 ± 1,7	14,5 (5,0 — 33,6)	19
150 ± 36	1,39 ± 0,09	8,3 ± 0,4	11,4 ± 0,8	27,2 (19,9 — 34,9)	5
306 ± 42	1,32 ± 0,14	7,9 ± 1,4	12,6 ± 1,7	34,6 (10,9 — 58,9)	10
480 ± 72	1,40 ± 0,16	7,9 ± 1,0	11,3 ± 1,1	27,9 (13,2 — 74,0)	13
660 ± 72	1,45 ± 0,53	7,5 ± 1,5	12,9 ± 2,0	38,2 (19,0 — 63,0)	5
990 ± 240	1,48 ± 0,19	7,6 ± 0,9	11,9 ± 0,6	44,7 (29,0 — 68,4)	4

Man sieht, daß die *gewöhnliche Zerreißfestigkeit*

$$Z = L/q \qquad (1)$$

[1]) Vgl. dazu K. Mengelkoch, ZS. f. Phys. (im Erscheinen), wo die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit des Glases untersucht und sein Transformationspunkt zu 555° C bestimmt ist.

(L Zerreißlast, q Stäbchenquerschnitt) *mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit stetig anwächst*, womit zunächst das allgemeine Ergebnis der Grenetschen Biegungsversuche auch für den Zugversuch bestätigt erscheint. Darüber hinausgehend erkennt man, daß mit der Zerreißfestigkeit Z sich auch die mittlere Größe der auf die Querschnittseinheit bezogenen, als „Spiegel" bezeichneten ebenflächigen Anteile s der Zerreißflächen ändert, wobei *die mittlere Spiegelgröße bei Zunahme der Belastungsgeschwindigkeit abnimmt*. Mit der Änderung der Spiegelgröße gleichlaufend

Fig. 1. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur langsam zerrissenen Glasstäbchens (40-fache Vergrößerung). Belastungsgeschwindigkeit: 1 kg in 288 sec.

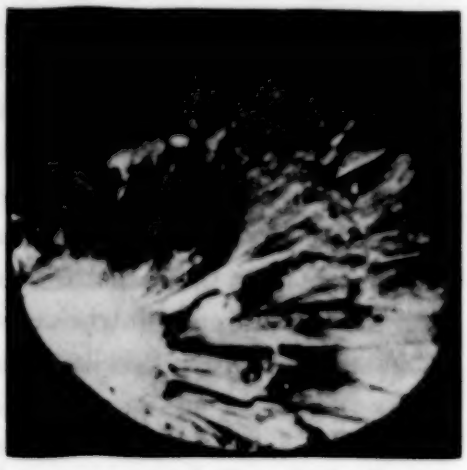


Fig. 2. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur rasch zerrissenen Glasstäbchens (40-fache Vergrößerung). Belastungsgeschwindigkeit: 1 kg in 0,95 sec.

zeigt sich auch eine Veränderung im Aussehen des restlichen, gefurchten Reißquerschnittes, wie aus Fig. 1 und 2 zu entnehmen ist. Im Gegensatz zur Spiegelfläche, die stets genau senkrecht zur Zugrichtung liegt, ist die Furchungsfläche geneigt und gekrümmt, ähnlich der Oberfläche eines Kegelstumpfes; die Steilheit der Furchungsfläche nimmt mit abnehmender Spiegelgröße zu[1]). Vereinzelt treten an Stelle der ebenen Spiegel *muschelig gekrümmte* Flächenstücke auf, sei es in der von den Spiegeln bevorzugten Randlage (Fig. 3), sei es in Analogie zu „Innenspiegeln"[2]) im Inneren des Reißquerschnittes (Fig. 4). Die mit muscheligen Bruchflächen gerissenen

[1]) Bei der Entstehung zweier gegenüberliegender Reißflächen dieser Art treten keilförmige Splitter auf, bezüglich derer auf die Untersuchung von K. Mengelkoch (a. a. O.) verwiesen werden darf. — [2]) K. H. H. Müller, a. a. O., § 4, Fig. 1 bis 4.

Stäbchen ergaben meist deutlich geringere Zerreißspannungen und wurden daher von den Mittelbildungen ausgeschlossen.

Wenn man die mittleren Zerreißfestigkeiten Z und die mittleren relativen Spiegelgrößen s/q als Funktion des Logarithmus der Belastungsgeschwindigkeit v (bzw. von $1/v$) aufträgt, so erhält man innerhalb des Versuchsbereiches und der Streuung der Versuchsergebnisse in beiden Fällen einen *geradlinigen* Zusammenhang (Fig. 5). Offensichtlich handelt es sich nur um Näherungsgesetze für große Z, bzw. mäßige relative Spiegelgrößen s/q;

Fig. 3. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur zerrissenen Glasstäbchens mit muschelig gekrümmten Teilen in Randlage (40-fache Vergrößerung).

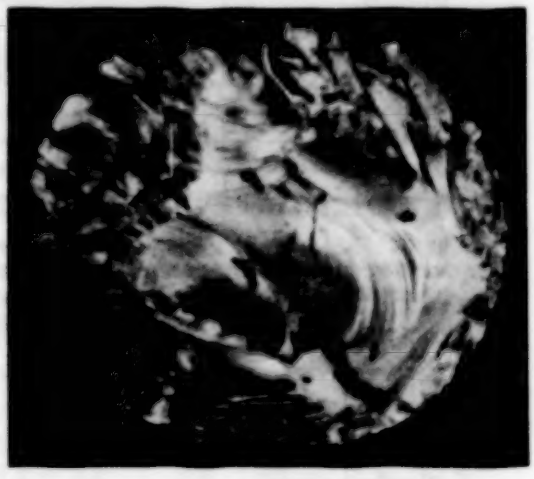


Fig. 4. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur schnell zerrissenen Glasstäbchens mit muschelig gekrümmten Teilen im Querschnittsinneren (40-fache Vergrößerung).

sie weisen darauf hin, daß zwischen Zerreißfestigkeit und relativer Spiegelgröße ein gesetzmäßiger Zusammenhang vorhanden ist.

Ordnet man demgemäß die Einzelergebnisse der Zerreißversuche nach den Spiegelgrößen, so ergeben sie *unabhängig von der jeweiligen Belastungsgeschwindigkeit* einen einheitlichen Zusammenhang (Fig. 6), dessen Mittelwertkurve als *empirische Materialkurve des Glases* für Zimmertemperatur anzusehen ist. *Die gefundene Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z von der Belastungsgeschwindigkeit beruht also nicht auf irgendeiner Art von „Entfestigung"*, sondern darauf, *daß bei den einzelnen Stufen der Belastungsgeschwindigkeit verschiedene Abschnitte der Materialkurve verwirklicht werden.* Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die eingangs erwähnten eigentlichen „Ermüdungs"erscheinungen der Gläser im wesentlichen gleichfalls auf Unterschiede in der Spiegelbildung zurückzuführen sind.

Um zu einem näheren Verständnis dieses Zusammenhanges zwischen gewöhnlicher Zerreißfestigkeit Z und Spiegelgröße s zu gelangen, schließen

wir uns der bei K. H. H. Müller ausgesprochenen Vermutung an, *daß die Entstehung der ebenen Spiegelfläche einem langsam verlaufenden Vorstadium des eigentlichen Zerreißvorganges zuzuordnen ist.* Dem Beginn des eigentlichen Zerreißprozesses entspricht dann die auf den verminderten Querschnitt $q - s$ wirkende „wahre" Zerreißspannung

$$Z_0 = \frac{L}{q - s},$$

sofern die Spannungsverteilung über diesen Querschnitt noch genügend gleichförmig ist, die Spiegelgröße also innerhalb gewisser Grenzen ($0{,}04 \leqq s/q \leqq 0{,}40$) verbleibt. Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß diese *wahre Zerreißspannung* für nicht allzu kleine Spiegelgrößen *innerhalb des Schwankungsbereiches der Mittelwerte von der Belastungsgeschwindigkeit unabhängig* ist. Diese „spiegelfreie Zerreißfestigkeit" Z_0 („obere Zerreißgrenze" bei K. H. H. Müller) kann demnach mit genügender Annäherung als *Materialkonstante* des Glases für Zimmertemperatur betrachtet werden, auch wenn die Belastungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1 : 1000 geändert wird. Die Abhängigkeit der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit ist damit auf die *Abhängigkeit der Spiegelgröße von der Belastungsgeschwindigkeit* (Fig. 5) zurückgeführt. Zum Verständnis der letzteren ist es erforderlich, anzunehmen, daß entweder die zum Beginn

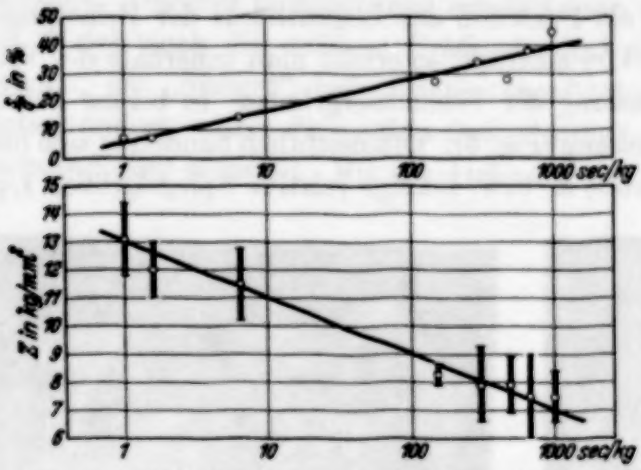


Fig. 5. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit und der mittleren relativen Spiegelgröße vom Logarithmus der reziproken Belastungsgeschwindigkeit von Glasstäbchen in Zimmertemperatur.

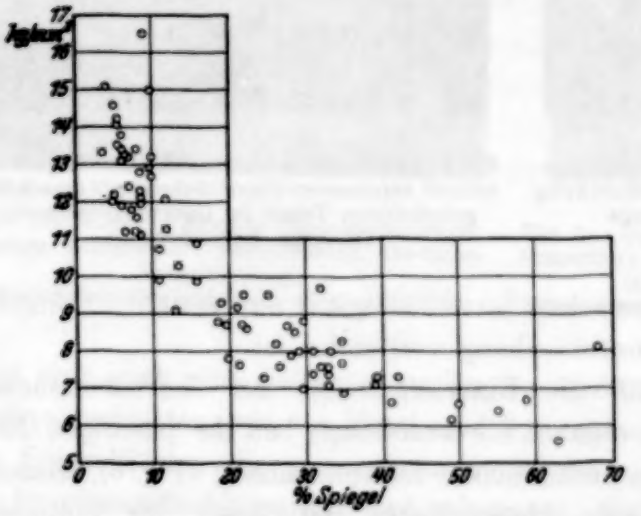


Fig. 6. Einzelwerte der Zerreißfestigkeit von Glasstäbchen verschiedenster Belastungsgeschwindigkeit in Zimmertemperatur in Abhängigkeit von den relativen Spiegelgrößen ihrer Zerreißflächen.

der Spiegelbildung erforderliche Spannung von der Belastungsgeschwindigkeit abhängt, oder, falls dies (wahrscheinlich) nicht zutrifft, daß die Vergrößerungsgeschwindigkeit der Spiegel durch zunehmende Belastungsgeschwindigkeit verkleinert wird oder von ihr *un*abhängig ist[1]).

Die Ausdehnung der vorstehenden Versuche auf die Siedetemperatur der flüssigen Luft ergab nahezu völlige Unabhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z und der Spiegelgrößen s/q von der Belastungsgeschwindigkeit. Fast alle Spiegel s sind sehr klein, so daß die Berechnung einer „wahren" Zerreißspannung Z_0 nach (2) hier nicht sinnvoll erscheint. Die Streuung der Einzelwerte von Z ist sehr groß, so daß von einer einheitlichen Mittelbildung abgesehen wurde und für jede Versuchsart drei Gruppenmittel berechnet sind (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben in flüssiger Luft.

Reziproke Belastungsgeschwindigkeit in sec/kg	Stäbchenquerschnitt in mm²	Zerreißfestigkeit Z in kg/mm²	Mittlere Spiegelfläche s in % des Stäbchenquerschnitts $\frac{s}{q} \cdot 100$	Anzahl der Versuche
0,7 ± 0,12	1,26 ± 0,10	25,2 ± 2,5	1,1 (0,8 — 2,6)	7
0,5 ± 0,04	1,26 ± 0,50	19,1 ± 1,5	3,4 (0,8 — 8,7)	4
0,6 ± 0,08	1,32 ± 0,12	14,4 ± 1,1	0,7 (0,3 — 1,5)	7
54,5 ± 8,9	1,27 ± 0,10	25,5 ± 2,9	1,1 (0,8 — 1,6)	3
55,7 ± 17,2	1,25 ± 0,04	19,4 ± 1,5	1,9 (0,7 — 3,6)	9
42,9 ± 4,0	1,33 ± 0,17	13,6 ± 2,4	13,8 (0,8 — 37,7)	5
312 ± 150	1,29 ± 0,04	23,0 ± 1,0	1,3 (0,8 — 1,6)	3
330 ± 78	1,35 ± 0,02	18,7 ± 2,4	1,3 (0,7 — 2,1)	5
259	1,28	13,7	8,6	1

Werden die Einzelwerte wiederum ohne Rücksicht auf die Belastungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Spiegelgrößen aufgetragen, so zeigt sich wegen der großen Streuung der Versuchswerte kein deutlich einheitlicher Zusammenhang. Man kann versuchen, die sämtlich mit sehr kleinen Spiegeln verknüpften Zerreißfestigkeiten der höchsten Wertegruppe aus Tabelle 2 als Fortsetzung der Zimmertemperaturmaterialkurve des Glases (Fig. 6) aufzufassen; für größere Spiegel liegen die Tieftemperaturzerreißspannungen aber unzweifelhaft höher als die entsprechenden

[1]) Es ist beabsichtigt, auf die rechnerische Seite dieser Fragen an anderem Orte zurückzukommen.

Zimmertemperaturergebnisse, so daß eine reelle Zunahme der Zerreißfestigkeit des Glases mit abnehmender Temperatur vorzuliegen scheint.

§ 3. Einfluß plastischer Verdrehungsverformung. Da die Gläser auch im „spröden" Zustande viskoses Fließen zulassen, ist es möglich, ihnen *unterhalb des Transformationspunktes plastische Formänderungen zu erteilen.* Um den Einfluß einer derartigen Vorbehandlung auf die Zerreißfestigkeit bestimmen zu können, wurde bei 490 ± 10^{0} C eine plastische Verdrehung der Versuchsstäbchen vorgenommen. Die Verdrehung erfolgte in einem waagerechten elektrischen Ofen für je acht Probestäbchen gleichzeitig, deren äußere Klemmfassungen drehbar angeordnet und so untereinander gekoppelt waren, daß je vier Stäbchen dem Einfluß des gleichen Verdrehungsmomentes ausgesetzt wurden. Die Dauer der Verdrehungsversuche betrug 20 Stunden, die Verdrehungen selbst bewegten sich zwischen 10 und 140 Winkelgraden. Unterschiede zwischen verschieden stark verdrehten Probestäbchen waren *nicht* festzustellen, so daß im folgenden von einer Sonderung nach Verdrehungsbereichen abgesehen ist.

Gegen einen Vergleich zwischen den Zerreißfestigkeiten unverdrehter und verformter Stäbchen kann eingewendet werden, daß die letzteren zugleich mit der Verdrehung eine zusätzliche Wärmebehandlung erfahren hatten, die den ersteren fehlte. Es wurden daher auch Vergleichsversuche mit unverformten Stäbchen angestellt, denen im Verdrehungsofen die gleiche Wärmebehandlung zuteil geworden war, wie den verformten Stäbchen. Ferner wurden Verdrehungs- und Vergleichsversuche mit besonders entspannten („getemperten") Stäbchen angestellt, die mehrere Stunden oberhalb des Transformationspunktes erhitzt und dann langsam abgekühlt wurden. Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind in Tabelle 3 mitgeteilt.

Wie man sieht, bewirkt das Tempern des Glases eine deutliche Erhöhung seiner Zerreißfestigkeit, wobei gleichzeitig eine geringe Herabsetzung der mittleren Spiegelgrößen angedeutet ist[1]), die am ungetemperten Glase auch bereits durch Wärmebehandlung unterhalb des Transformationspunktes hervorgerufen wird. Davon abgesehen, ergeben die Versuchsreihen an ungetempertem, sowie an getempertem Glasmaterial, untereinander verglichen, keine sicheren Verschiedenheiten. Die plastische Verdrehungsverformung scheint beim ungetemperten, vielleicht auch beim getemperten Glase eine geringe Festigkeitszunahme zu bewirken, die indes durch die außerordentlich große Streuung der Versuchsergebnisse fraglich

[1]) Vgl. auch K. H. H. Müller, a. a. O., § 6 und 4.

bleibt; ebenso ist keine sichere Beeinflussung der Spiegelbildung festzustellen. Endgültige Aussagen über das Bestehen eines Verformungseinflusses auf die Zerreißfestigkeit dürften nur von Versuchen an einem Glasmaterial mit wesentlich schärfer definierten Festigkeitsziffern zu erhoffen sein.

Tabelle 3.

Einfluß plastischer Verdrehungsverformung bei 490 ± 10^0 C auf die Zerreißfestigkeit ungetemperter und getemperter Glasstäbchen in Zimmertemperatur.

Vorbehandlung der Versuchsstäbchen	Stäbchenquerschnitt in mm^2	Gewöhnliche Zerreißfestigkeit Z in kg/mm^2	„Spiegelfreie" Zerreißfestigkeit Z_0 in kg/mm^2	Mittlere Spiegelfläche in % des Stäbchenquerschnitts		Anzahl der Versuche
Ungetempert						
unverformt	$1{,}30 \pm 0{,}15$	$11{,}2 \pm 1{,}7$	$12{,}9 \pm 1{,}5$	13,4	(4,5 — 35,9)	31
unverformt 20 Std. bei 490° verformt	$1{,}30 \pm 0{,}15$	$11{,}7 \pm 2{,}8$	$13{,}0 \pm 2{,}0$	8,6	(0,7 — 42,8)	50
20 Std. bei 490° verformt	$1{,}35 \pm 0{,}18$	$12{,}2 \pm 2{,}5$	$13{,}7 \pm 2{,}3$	9,5	(1,2 — 44,5)	91
Getempert						
unverformt	$1{,}17 \pm 0{,}05$	$13{,}4 \pm 2{,}7$	$14{,}4 \pm 2{,}3$	8,0	(0,4 — 24,6)	17
unverformt 20 Std. bei 490° verformt	$1{,}43 \pm 0{,}21$	$13{,}9 \pm 3{,}2$	$14{,}3 \pm 3{,}0$	6,6	(0,3 — 29,9)	37
20 Std. bei 490° verformt	$1{,}43 \pm 0{,}13$	$13{,}7 \pm 3{,}2$	$14{,}9 \pm 2{,}6$	9,3	(0,7 — 43,0)	51

§ 4. Zusammenfassung. Durch Versuche an einem Thüringer Gerätеglas wird in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß die Zerreißfestigkeit mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit ansteigt. Als wesentliche Ursache davon ergibt sich eine Abnahme der Größe des spiegelnden Anteils der Zerreißfläche mit steigender Belastungsgeschwindigkeit — somit *kein* „Verfestigungs"effekt von der Art, wie er die (Hochtemperatur-) Verformung kristallisierter Stoffe kennzeichnet. Auch durch plastische Verdrehungsverformung des Glases unterhalb seiner Transformationstemperatur konnte kein derartiger Verfestigungseffekt erhalten werden; das verformte Glas ergab innerhalb der beträchtlichen Streuung der Versuchsergebnisse keine sichere Zunahme seiner Zerreißfestigkeit.

Die vorliegende Untersuchung wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1934.

Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe.

Von **Gerhard Thierbach** in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934.)

Die plastische Verdrehungsverformung von Bleiglasstäbchen führt zu keiner sicheren Beeinflussung ihrer Zerreißfestigkeit, bewirkt jedoch eine deutliche Herabsetzung der mittleren Größe des spiegelnden Anteils der Zerreißfläche.

§ 1. Aufgabe und Versuchsmaterial. In der vorangehenden Arbeit von Apelt wurde der Einfluß einer plastischen Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben untersucht, ohne einen sicheren Verfestigungseffekt nachweisen zu können. Wegen der grundsätzlichen Wichtigkeit einer eindeutigen Feststellung über das Bestehen von *Verfestigungs- oder Entfestigungserscheinungen an nichtkristallinem Material* war es die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchung, diese Frage an einem besonders ausgewählten Glase zur Entscheidung zu bringen.

Um die Versuche in einen bequemen Temperaturbereich zu verlegen, wurde ein Bleiglas mit einem Transformationspunkt bei 425° C benutzt — 130° niedriger als die Transformationstemperatur des von Apelt untersuchten Thüringer Geräteglases. Das Versuchsmaterial wurde freundlicherweise von der Firma Osram in Gestalt von maschinell gezogenen Stäbchen mit Querschnitten zwischen 1 und 2 mm^2 zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Die Stäbchen behielten ihre Feuerpolitur, wurden 10 Stunden lang 10 bis 15° oberhalb des Transformationspunktes getempert und sehr langsam abgekühlt; optisch waren hierauf keine Spannungen mehr feststellbar.

Die Ausführung der Zerreiß- und Verdrehungsversuche erfolgte in der gleichen Art, wie bei K. H. H. Müller[1]) und G. Apelt[2]) näher beschrieben ist. Die Befestigung der Stäbchen in den Fassungen der Versuchsapparatur erfolgte in allen Fällen mittels angeschmolzener kugelförmiger Verdickungen.

§ 2. Beschaffenheit der Reißflächen. Wie bei den früheren Versuchsergebnissen ist die Zerreißfestigkeit mit der Beschaffenheit der Reißfläche veränderlich. Die ebene glänzende Fläche des „Spiegels" steht in allen Fällen senkrecht zur Zugrichtung (Fig. 1 bis 4). Der restliche, gefurchte Teil der Reißfläche fällt vom Spiegel nach allen Seiten gleichmäßig ab;

---

[1]) K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931. — [2]) G. Apelt, ebenda **91**, 336, 1934.

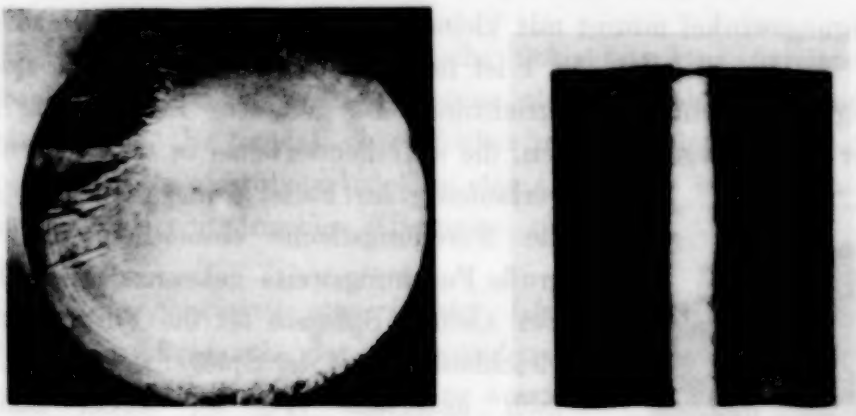


Fig. 1. Reißquerschnitt mit großem Doppelspiegel (28- bzw. 19 fache Vergrößerung).

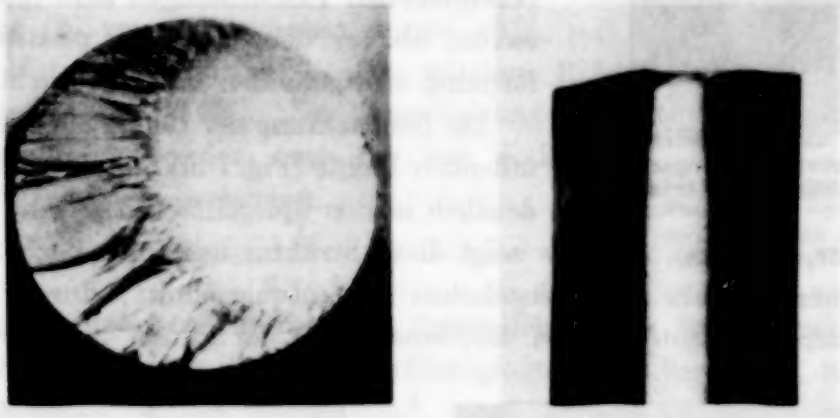


Fig. 2. Reißfläche mit großem Spiegel und gleichmäßig schwach geneigter Furchungsfläche (26- bzw. 18 fache Vergrößerung).

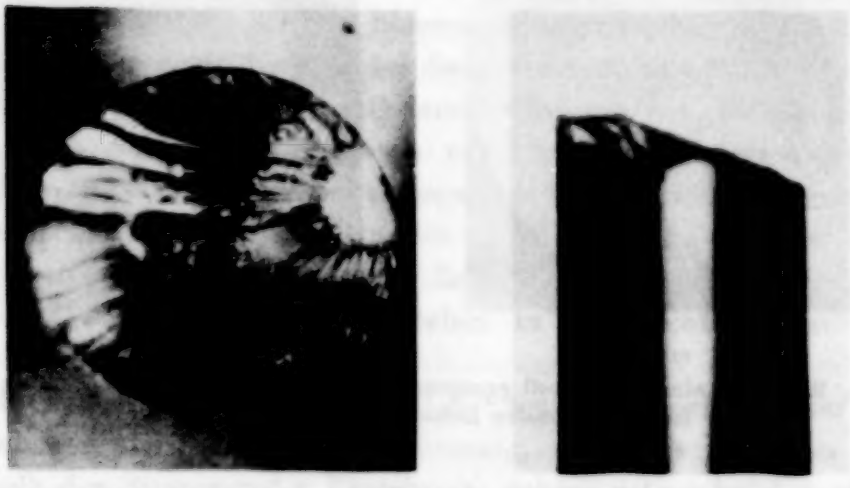


Fig. 3. Reißfläche mit kleinem Spiegel und gleichmäßig steil abfallender Furchungsfläche (28- bzw. 19 fache Vergrößerung).

der Neigungswinkel nimmt mit kleiner werdender Spiegelfläche zu (Fig. 1 bis 3). Im Beispiel der Fig. 1 ist nahezu die ganze Reißfläche spiegelnd und liegt senkrecht zur Zugrichtung; die genauere Betrachtung ergibt, daß hier *zwei* Spiegel vorliegen, die auffallenderweise *in der gleichen Ebene* verlaufen. Im Falle großer Einzelspiegel ist die Furchungsfläche einheitlich und durch große Furchungsweite gekennzeichnet (Fig. 2). Bei kleinen Spiegeln ist die Furchungsfläche, gleichlaufend mit der Spiegelbegrenzung, mehrfach unterteilt (Fig. 3), wobei den verschiedenen Furchungszonen verschiedene Neigungswinkel entsprechen können (Fig. 4). Die beschriebenen Erscheinungen sind unabhängig davon, ob vor dem Zerreißen plastische Verformung stattgefunden hat oder nicht.

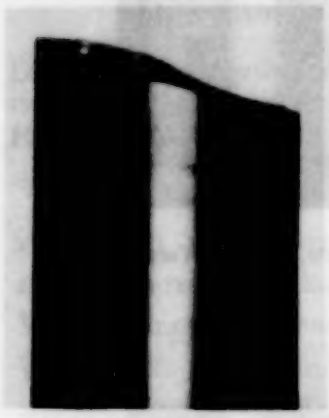
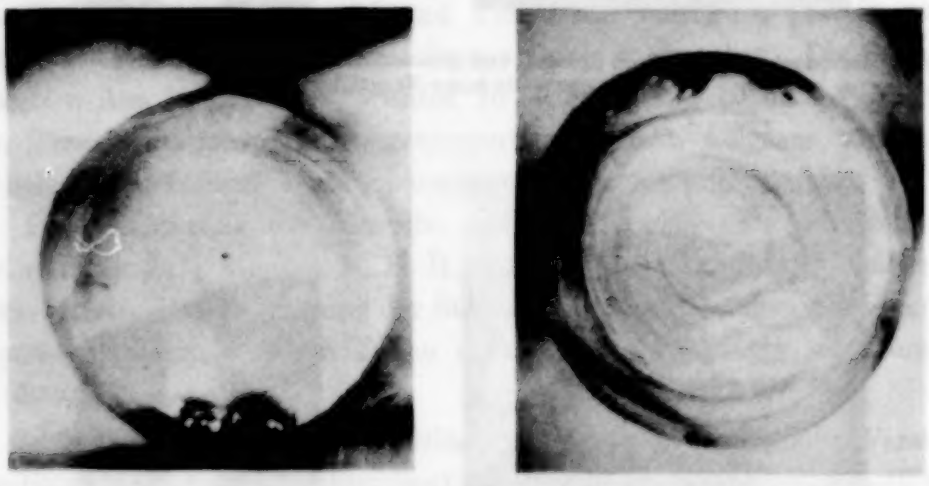


Fig. 4. Reißfläche mit kleinem Spiegel und verschieden steil abfallenden Furchungszonen. (20 fache Vergrößerung.)

Die Beobachtung der Reißflächen im durchfallenden Lichte (Fig. 1 bis 3) läßt — besonders deutlich in den Spiegelflächen — eine „Ring"-struktur erkennen. Fig. 5a zeigt diese Struktur an einem nach Anritzen gebrochenen Stabe mit spiegelndem Gesamtquerschnitt; durch Abätzen der äußeren Schichten wurden die Abmessungen der „Ringe" nicht beeinflußt,



a) b)

Fig. 5. Reißfläche eines maschinell gezogenen (a) und eines handgezogenen Bleiglases (b) im durchfallenden Lichte (16 fache Vergrößerung).

so daß reelle Verschiedenheiten der Glasbeschaffenheit vorliegen. Fig. 5b bestätigt dies an einem handgezogenen Bleiglas anderer Zusammensetzung.

Beim Zerbrechen wird die zylindrische Schichtstruktur unmittelbar an der treppenförmigen Bruchfläche eines stehengebliebenen Randstückes sichtbar (Fig. 6). Es handelt sich offenbar um Schichten, die bei der Herstellung der Stäbe vorübergehend an der Oberfläche lagen, Feuerpolitur annahmen und von frischer Glasmasse umhüllt wurden.

Fig. 6. Treppenförmige Bruchfläche des maschinell gezogenen Bleiglases (8 fache Vergrößerung).

§ 3. Zerreißfestigkeit unverformter Glasstäbe. Sämtliche Zerreißversuche der vorliegenden Arbeit (§ 3, 4) wurden in Zimmertemperatur ausgeführt. Die bei unverformten Glasstäbchen auftretenden Spiegelgrößen schwankten zwischen 2,8 und 68% des Stäbchenquerschnitts, für die Mehrzahl der Versuche (27 von 32) zwischen 4 und 40%, mit einem Mittelwert von 14%. Die mittlere Rißneigung betrug 14° 30′. Zur Ausschaltung des Spiegeleinflusses wurden nach der von K. H. H. Müller benutzten Beziehung

$$Z_0 = \frac{L}{q - s} \qquad (1)$$

(L Last, q Stäbchenquerschnitt, s Spiegelfläche) für Spiegel zwischen 4 und 40% die „spiegelfreien Zerreißfestigkeiten Z_0" berechnet, mit dem Mittelwert $Z_0 = 9{,}19 \pm 0{,}79\ \mathrm{kg/mm^2}$.

§ 4. Zerreißfestigkeit plastisch verdrehter Glasstäbe. Zur Bestimmung des Einflusses der plastischen Verdrehung wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine nahe dem Transformationspunkt bei $410 \pm 8°$, die zweite bei $292 \pm 9{,}5°$. Bei der höheren Temperaturstufe wurde das Verdrehungsmoment zu 3,25 cm · kg, bei der niedrigeren zu 4,50 cm · kg gewählt. Im ersteren Falle wurde eine Gesamtverdrehung von 12° benutzt, die bereits nach 5 Minuten eingetreten war; bei der niedrigeren Versuchstemperatur mußte auf 5° heruntergegangen werden, weil dies schon eine Verdrehungsdauer von 100 Stunden benötigte. Die an den so vorbehandelten Stäbchen erhaltenen Zerreißdaten sind den in § 3 besprochenen der unverformten Stäbchen in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

Die „spiegelfreie Zerreißfestigkeit Z_0" zeigt einen geringfügigen Anstieg mit zunehmender Verdrehungsverformung, der indes noch bei weitem innerhalb der Streuung der Einzelwerte gelegen ist und daher nicht als ein sicherer Verfestigungseffekt angesprochen werden kann. Dagegen sieht man, daß die mittlere Spiegelgröße durch die plastische Verformung

deutlich herabgesetzt wird und dementsprechend die mittlere Rißneigung ansteigt[1]).

Tabelle 1.

Zerreißfestigkeit unverdrehter und plastisch verdrehter spannungsfreier Bleiglasstäbchen in Zimmertemperatur.

Temperatur der plastischen Verdrehung in Centigraden	Verdrehungswinkel auf 6 cm Stäbchenlänge	Spiegelfreie Zerreißfestigkeit Z_0 in kg/mm² ($4 \leqq 100\, s/q \leqq 40$)	Anzahl der gemittelten Versuche	Mittlere Spiegelfläche s/q aus sämtlichen einwandfreien Versuchen in %	Anzahl dieser Versuche	Mittlerer Neigungswinkel der Furchungsfläche
unverdreht	0°	9,19 ± 0,79	25	14,0 ± 11,3	29	14° 30′
292° ± 9,5°	5° in 100 Std.	9,45 ± 0,93	35	8,9 ± 5,1	37	16° 40′
410° ± 8°	12° in 5 Min.	9,69 ± 0,97	43	8,8 ± 5,8	48	16° 30′

Zur Herabsetzung der bedeutenden Streuung der Zerreißwerte wurden auf Grund der genauen Temperaturverteilung im Verdrehungsofen diejenigen Stäbchen zusammengefaßt, die unter genau übereinstimmenden mechanischen und thermischen Bedingungen verformt worden waren. Es zeigte sich jedoch, daß dadurch keine weitergehende Einsicht zu erzielen war und daß die Verschiedenheiten der Einzelwerte in vollem Umfange als Materialeigenschaft hinzunehmen sind. Auch die wenigen zur Berechnung von Z_0 ungeeigneten Versuche mit sehr kleinen oder mit großen Spiegeln ergaben keine systematischen Unterschiede zwischen den drei Versuchsreihen.

§ 5. Zusammenfassung. Die plastische Verdrehungsverformung des untersuchten Bleiglases innerhalb seines Sprödigkeitsbereichs ergab keinen außerhalb der natürlichen Streuung des Versuchsmaterials gelegenen Verfestigungseffekt seiner Zerreißfestigkeit. Andererseits bestehen durchaus Anzeichen dafür, daß die Festigkeitseigenschaften des Glases durch plastische Verformung beeinflußt werden, was vor allem in einer deutlichen Herabsetzung der mittleren Spiegelgröße zum Ausdruck kommt.

Die vorstehende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1934.

[1]) Die entsprechenden Versuchsergebnisse von G. Apelt, a. a. O., finden sich in der vierten und sechsten Zeile der dortigen Tabelle 3; sie zeigen eine geringere Zunahme von Z_0 innerhalb erheblich größerer Streuungen und keine Verschiedenheit der relativen Spiegelgrößen.

Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur.

Von **Witold Jacyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Es wird auf Grund der vereinfachten Form der thermodynamischen Zustandsgleichung

$$vp = R\psi - ap\left\{10\,\psi_0 - t\left(1 - 11\,e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi}\right)\right\}$$

im Gebiet von — 150 bis 500° C und 0 bis 100 kg/cm² die Abhängigkeit des Joule-Thomson-Effektes (JTE.) vom Druck und von der Temperatur berechnet und tabellarisch bzw. graphisch dargestellt. Dabei ist auch eine Erklärung des negativen Resultats der von Roebuck und Osterberg durchgeführten experimentellen Untersuchungen über die Druckabhängigkeit des JTE. bei He gefunden.

Wir haben infolge der Bearbeitung des Versuchsmaterials im Lichte der von uns entwickelten Theorie[1]) die thermodynamische Zustandsgleichung

$$v\,p = R\,\psi + pf\left\{\frac{B}{\psi - \psi_\pi},\ e^{-\frac{p_\pi}{p}\,(p^{cx} - n^c\,\psi^c\,e^{-cm\psi})^r}\right\} \qquad (1)$$

erhalten, wobei ψ, p bzw. ψ_π p_π die absolute thermodynamische Temperatur (Kelvin-Skale) und den Druck bzw. die entsprechenden Größen des permanenten Gleichgewichts bezeichnen, $\frac{B}{\psi - \psi_\pi}$ im allgemeinen eine hyperbolisch-quadratische Form (mit der Asymptote $\psi = \psi_\pi$) hat, r eine ungerade Zahl ist und in der „Basisfunktion"

$$p^x - n\,\psi\,e^{-m\psi}, \qquad (2)$$

deren Nullwerte (bzw. Lösungen) das Boyle-Gebiet umfassen, C bzw. x eine ganze Zahl bzw. einen einfachen echten Bruch bedeuten.

Insbesondere folgt für Helium bei nicht zu niedrigen Temperaturen (also für kleine ψ_π/ψ, p_π/p und $n\,\psi\,e^{-m\psi}$) aus (1) die den Rechnungsoperationen bequem zugängliche Form

$$vp = R\psi - ap\left\{10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi})\right\} \qquad (3)$$

---

[1]) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **90**, 331, 1934; W. Jacyna, Acta Phys. Polonica **2**, 419, 1934; u. a. (im Druck).

mit folgenden Werten der dabei auftretenden Konstanten:

$$R = 211{,}82\left(\frac{\text{m kg}}{^{0}\text{C}}/\text{kg}\right), \qquad a = -0{,}0_{5}1085\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}/^{0}\text{C}\right), \qquad \psi_0 = 273{,}22\ (^{0}\text{abs.})$$

$$\text{und} \quad b = -0{,}000\,685\ (^{0}\text{abs.}^{-1}\ (\text{kg/m}^2)^{-1/4}).$$

Die Gleichung (3) läßt die Volumenenergie vp[1]) sowie auch die Abhängigkeit des Joule-Thomson-Effektes μ_J vom Druck und von der Temperatur richtig wiedergeben. Es ist nämlich

$$v = \frac{R\psi}{p} - a\{10\psi_0 - t(1 - 11e^{\eta})\}; \tag{4}$$

weiter aus (4) bei konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial t}{\partial \psi}\right)_p = \frac{R}{p} + a\left\{1 - 11\left[1 + t\left(\frac{\partial \eta}{\partial \psi}\right)_p\right]e^{\eta}\right\} \tag{5}$$

und somit

$$\left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J = \mu_J = \frac{A}{C_p}\left[\psi\left(\frac{\partial v}{\partial \psi}\right)_p - v\right] = \frac{11\,A\,a\,\psi_0}{C_p}\left\{1 - \left(1 + \eta\,\frac{t}{\psi_0}\right)e^{\eta}\right\}, \tag{6}$$

wobei $\eta = b\sqrt[4]{p}\,\psi$ bezeichnet. Mißt man, wie üblich, den JTE. μ_J in (^{0}C/Atm), so folgt aus (6)

$$(\mu_J C_p)_{\text{Atm.}} = 11\frac{p_0}{H}A\,a\,\psi_0\left\{1 - \left(1 + \eta\,\frac{t}{\psi_0}\right)e^{\eta}\right\}\ (\text{cal./Atm.}), \tag{7}$$

wo $p_0/H = 10333\left(\frac{kg/m^2}{\text{Atm.}}\right)$ ist und $A = \frac{1}{427}$ (cal/m kg) das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet.

Auf Grund der ausgezeichneten Messungen von Scheel und Heuse[2]) haben wir hier mit der für uns hinreichenden Strenge die spezifische Wärme C_p im untersuchten Zustandsgebiet als konstant betrachtet. Setzen wir danach angenähert

$$C_p \cong 1{,}25\ \frac{\text{k cal.}}{^{0}\text{C}}/\text{kg},$$

so finden wir in der Tabelle 1, welche die $\mu_J C_p$-Werte enthält, die um den Faktor 1,25 vergrößerten JTE.-Werte.

Tabelle 1. Die $\mu_J C_p$-Werte (k cal/Atm) auf Grund der Gleichung (7).

$t\ ^{0}$C / p kg/m^2	− 150	− 100	− 50	0
0	0	0	0	0
10^{-4}	$-0{,}0000_8$	− 0,0004	− 0,0008	− 0,0015
1	− 0,0031	− 0,0060	− 0,0091	− 0,0135
10^3	− 0,0170	− 0,0290	− 0,0410	− 0,0513
10^4	− 0,0300	− 0,0440	− 0,0570	− 0,0660
10^5	− 0,0475	− 0,0617	− 0,0711	− 0,0761
10^6	− 0,0654	− 0,0744	− 0,0778	− 0,0787

[1]) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew (im Druck). — [2]) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **37**, 79, 1912; **40**, 473, 1913.

p kg/m² \ t °C	100	200	300	400	500
0	0	0	0	0	0
10^{-4}	— 0,0026	— 0,0044	— 0,0063	— 0,0087	— $0{,}0114_5$
1	— 0,0234	— 0,0354	— 0,0486	— 0,0628	— 0,0775
10^3	— 0,0710	— 0,0830	— 0,0916	— 0,0956	— 0,0980
10^4	— 0,0790	— 0,0835	— 0,0845	— 0,0835	— 0,0818
10^5	— 0,0795	— 0,0797	— 0,0794	— 0,0793	— 0,0792
10^6	— 0,0790	— 0,0790	— 0,0789	— 0,0789	— 0,0789

Die beiden Reihen von Extremzuständen lassen sich aus der Gleichung (7) unter der Bedingung

$$t = -\frac{2}{b\sqrt[4]{p}} \qquad \text{(für die JTE.-Isobare)} \tag{8}$$

bzw.

$$p = \left(-\frac{1}{b\,t}\right)^4 \qquad \text{(für die JTE.-Isotherme)} \tag{9}$$

berechnen, deren Anwendungsgebiete in den Tabellen 2 und 3 enthalten sind. Diese Extremzustände fallen aber mit den bekannten Inversionspunkten zweiter Ordnung[1]), die durch die Gleichungen

$$\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial \psi}\right)_p = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_\psi = 0$$

bestimmbar sind, nur annähernd zusammen, weil die Extrembedingungen (8) bzw. (9) auf Grund der Gleichungen

$$\left(\frac{\partial (\mu_J C_p)}{\partial \psi}\right)_p = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial (\mu_J C_p)}{\partial p}\right)_\psi = 0$$

erhalten sind; demgegenüber ist im allgemeinen $\left(\frac{\partial C_p}{\partial \psi}\right)_p \neq 0$ wie auch $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_\psi \neq 0$.

Tabelle 2. Die Extremwerte von $\mu_J C_p$ auf den JTE.-Isobaren.

p kg/m²	10^{-4}	1	10^3	10^4	10^5	10^6
t °C	—	—	(530)	292	164	92,4
$\mu_J C_p$ k cal/Atm.	—	—	(— 0,947)	— 0,0845	— 0,0799	— 0,790

[1]) L. Schames, ZS. f. Phys. **57**, 808, 1929; siehe auch W. Jacyna, ebenda **49**, 270; **51**, 292, 1928.

Tabelle 3. Die Extremzustände auf den JTE.-Isothermen.

t °C	0	100	200	300	400	500
p kg/m²	(∞)	38 500	2840	560	180	69

Die JTE.-Isobaren und JTE.-Isothermen sind auch graphisch maßstäblich in den Fig. 1 bzw. 2 dargestellt und lassen die von Roebuck

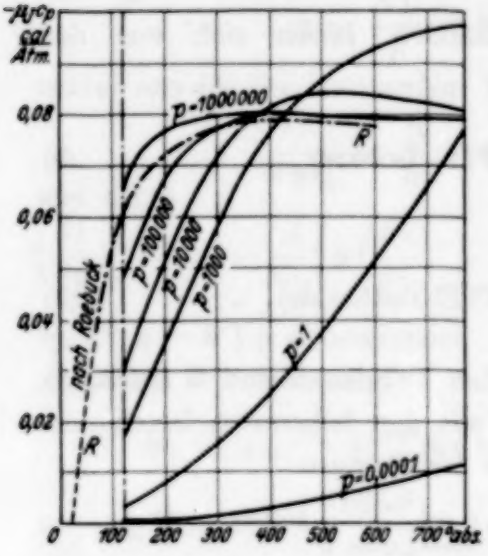


Fig. 1. Die $\mu_J C_p$- bzw. angenähert die Isobaren des Joule-Thomson-Effektes für He auf Grund der Gleichung (7). Der allgemeine Charakter der Abhängigkeit des JTE. von der Temperatur gemäß den Versuchen von Roebuck und Osterberg im Hochdruckgebiet (Linie $R—R$).

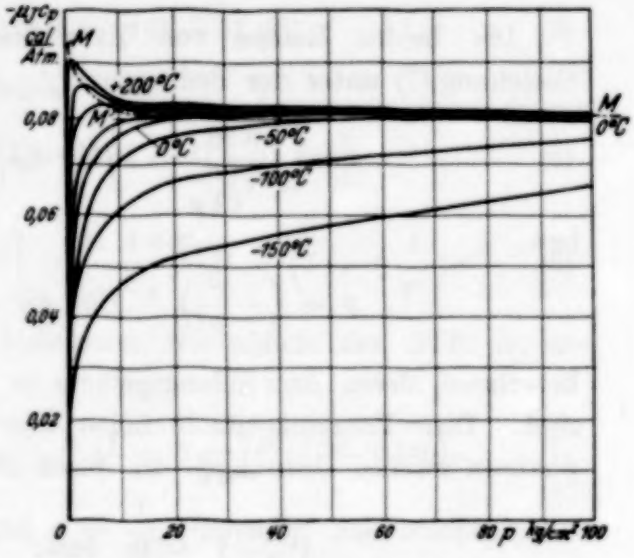


Fig. 2. Die $\mu_J C_p$- bzw. angenähert die Isothermen des Joule-Thomson-Effektes für He mit den Inversionspunkten zweiter Ordnung auf Grund der Zustandsgleichung (7). Linie $M—M—M$, Ort der Maxima (angenähert die Inversionspunkte zweiter Ordnung).

und Osterberg[1]) experimentell erhaltenen Resultate: 1. die bei nicht zu niedrigen Drucken und Temperaturen beobachtete Unabhängigkeit des JTE. von t und 2. die scheinbare Unabhängigkeit des JTE. vom Druck, leicht erklären. Letzteres ist besonders aus der Fig. 1 ersichtlich, wobei das Gebiet der Roebuckschen Versuche mit Hilfe der punktierten Linie $R—R$ gekennzeichnet ist.

Es findet nämlich im gewöhnlichen Temperaturgebiet eine merkliche Abhängigkeit μ_J von p nur bei äußerst niedrigen, bei dem Joule-Thomson-Experiment schwer zugänglichen Drucken statt.

Leningrad, Juli 1934.

[1]) J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **43**, 60, 1933.

Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems der präliminaren Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung.

Von **Witold Jacyna** (Jacyno) in Leningrad.

(Eingegangen am 11. August 1934.)

Kürzlich hat mich Herr Professor Dr. B. M. Kojałowitsch in Leningrad freundlich darauf aufmerksam gemacht, daß der in dieser Zeitschrift abgedruckte Beweis meines Theorems [1]) vollständig ist, aber nur unter der Bedingung, daß die Temperatur ψ unendlich sein kann.

Vor allem ist diese Bemerkung insofern interessant, als sie dem seinerzeit von Kohlrausch bei der Aufstellung des zweiten Hauptsatzes erhobenen Einwand [2]) analog ist. In bezug auf mein Theorem erscheint der von Herrn Kojałowitsch betonte Umstand durchaus wichtig, weil damit die Bedeutung dieses Theorems noch von einer neuen Seite erklärt und geprüft werden kann. In der Tat: es sei ψ_{max} der obere Grenzwert der in unserer Natur realisierbaren Temperaturen; dann erhält das oben erwähnte Theorem auch in dem Fall die frühere Bedeutung eines Kriteriums der physikalischen Realität [3]), weil die Zustände im Gebiet $\psi > \psi_{max}$ definitionsgemäß nicht existenzfähig sind.

Leningrad, August 1934.

---

[1]) W. Jacyna, S. Derewiankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **90**, 331, 1934, erstes Theorem, § 1. — [2]) Vgl. z. B. R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1887. Polemik am Ende des Buches; auch F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**, 615, 1875. — [3]) W. Jacyna, Phys. ZS. **26**, 622, 1925, besonders ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926.

Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes.

Von **Janina Świętosławska** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Es wurde die Van der Lingensche Fluktuationsbande im Fluoreszenzspektrum des Cadmiumdampfes in Abhängigkeit von der Anregungsart untersucht. Durch Vergleich der bei demselben Druck des gesättigten Cadmiumdampfes und bei verschiedener Anregungsstrahlung entstehenden Spektra wurde die Veränderlichkeit des Verwaschungsgrades, der Lage der Maxima und der langwelligen Grenze der Bande in Abhängigkeit von der Anregungsart festgestellt. Diese Veränderungen hängen mit der Wellenlänge der Anregungsstrahlung zusammen.

Einleitung.

1. Die vorliegende Arbeit wurde zwecks Untersuchung der im Fluoreszenzspektrum des Cadmiumdampfes auftretenden Fluktuationsbande von Van der Lingen in Abhängigkeit von der Anregungsart vorgenommen.

Was das analoge Problem im Falle der Steubingschen Bande des Quecksilbers betrifft, dessen Fluoreszenz bekanntlich derjenigen des Cadmiumdampfes weitgehend ähnlich ist, so scheinen folgende Befunde richtig zu sein[1]): a) Die langwellige Grenze der Steubingschen Bande wird mit der anwachsenden Wellenlänge des anregenden Lichtes in der Richtung kurzer Wellen verschoben. b) Je langwelliger das anregende Licht ist, desto schmäler die Steubingsche Bande. c) Die bei verschiedenen Anregungen ausgestrahlten Steubingschen Banden unterscheiden sich im allgemeinen dadurch, daß die Fluktuationsmaxima derselben gegeneinander verschoben sind.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen der Fluoreszenz von Cadmiumdampf konnte nicht entschieden werden, ob sämtliche analoge Schlüsse auch hinsichtlich der Van der Lingenschen Bande berechtigt seien. Die experimentelle Lösung dieses Problems stellt den Zweck der vorliegenden Arbeit dar. Da bei der Untersuchung der Van der Lingenschen Bande mit Hilfe des Hilgerschen Spektrographen (E 1, mittlere Dispersion im Gebiete 2200 bis 3000 Å gleich 3,88 Å/mm) in Abhängigkeit von der Anregungsart verschiedener Verwaschungsgrade der Maxima der Fluktuationsbanden beobachtet wurde, sollte überdies auch auf diese Erscheinung näher eingegangen werden.

---

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1930.

2. Das mit Cadmium auf die in der Abhandlung von Kapuściński[1]) beschriebene Weise beschickte Quarzgefäß wurde in einem elektrischen Ofen untergebracht, in welchem Temperaturen bis 850° C erhalten werden konnten. Da das Fluoreszenzgefäß keine Abzweigung zur Druckregulierung besaß, wurde der Dampfdruck des Cadmiums aus der mit einem geeichten Thermoelement gemessenen Temperatur der kühlsten Stelle ermittelt. Der entsprechende Druck des gesättigten Cadmiumdampfes wurde der in der genannten Arbeit von Kapuściński[1]) aufgeführten Tabelle entnommen. Das Fluoreszenzgefäß mit dem gesättigten Cadmiumdampf von konstantem Druck wurde durch Funkenlicht verschiedener Metalle belichtet, die Fluoreszenz wurde in einer zur Belichtungsstrahlung senkrechten Richtung beobachtet.

Die untersuchte Bande wurde mit Hilfe des oben erwähnten Hilgerschen und zweier Fuessschen (12 Å/mm, 60 Å/mm) Spektrographen photographiert, unter Anwendung der Platten „Opta" von Lumière, die sich für das untersuchte Spektralgebiet (2200 bis 3000Å) als die empfindlichsten erwiesen.

Die Veränderlichkeit der Van der Lingenschen Bande in Abhängigkeit von der Anregungsstrahlung.

1. Die Verschiebung der Intensitätsmaxima in der Bande. Die Veränderlichkeit der Lage der Intensitätsmaxima und die Verschiebung der Bandengrenze je nach der Anregungsart können für die Van der Lingensche Bande nicht als festgestellt angesehen werden, da die einzigen bisher zur Verfügung stehenden, dies Problem betreffenden Daten von Kapuściński[1]) durch Zufall nur ganz besondere Fälle zu umfassen scheinen. Unter Anwendung der Funkenstrahlung von C, Cd, Zn, Fe und Mg und der Quecksilberlampe zur Anregung der Van der Lingenschen Bande, erhielt Kapuściński, ausgenommen die durch Magnesiumstrahlung angeregte Bande, welche eine gewisse Verschiebung im Vergleich zu den anderen aufwies, in sämtlichen übrigen Fällen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen identische Banden. Dies Ergebnis ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die die untersuchte Bande anregenden Liniengruppen der Funkenstrahlung von C, Cd, Zn, Fe, sowie der Quecksilberlampe, in benachbarten Gebieten des Spektrums liegen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Anregung der Van der Lingenschen Bande Licht möglichst verschiedener Wellenlänge gewählt. Da

[1]) W. Kapuściński, Sprawozd. i prace P. T. F. (C. R. Soc. Pol. Phys.) **8**, 6, 1927.

in Hinsicht auf die geringe Intensität der untersuchten Bande auf die Anwendung von genau monochromatischem Licht verzichtet werden mußte, wurden für die Anregung solche Metalle gewählt, in deren Funkenspektren die intensivsten Liniengruppen in bestimmten, möglichst schmalen Teilen des gesamten Anregungsgebietes (2200 bis 3000 Å) angehäuft auftreten. Die folgende Tabelle gibt die Wellenlängen der für die Anregung maßgebenden intensivsten Liniengruppen der verwendeten Strahlungen, nach sinkender Intensität geordnet, an.

Tabelle 1.

Funkenstrahlung	Stärkste Gruppen
Ag	2317—2507 Å
Zn	2558, 2801, 2502, 2771, 2419—2609 Å
Fe	2667—2748, 2327—2632 Å
Mn	2544—2949 (2933—2949, 2776—2712 Å)
Cr	2654—3000 Å
Mg	2791—2803 Å

Unter Anregung mit den obigen Funkenstrahlungen wurde eine Reihe Photographien der Van der Lingenschen Bande bei konstantem Druck des gesättigten Cadmiumdampfes von 650° C, der etwa 100 mm Hg betrug, erhalten. An den von diesen Photographien verfertigten Mikrophotographien wurde mit Hilfe des selbstregistrierenden Photometers von Moll die Lage der Fluktuationsmaxima der Banden ermittelt.

Die Meßgenauigkeit ließ einiges zu wünschen übrig, und zwar infolge der Schwierigkeiten, die die eindeutige Ermittelung der Maxima in den nicht immer symmetrischen und häufig auch stark verwaschenen Fluktuationsbanden bot. In manchen Ausnahmefällen, und zwar bei Mg und Mn, betrug der Versuchsfehler sogar bis zu einigen Ångström. Zwecks Orientierung über die Meßgenauigkeit sind in der Tabelle 2 die Wellenlängen der Fluktuationsmaxima zusammengestellt, welche aus drei verschiedenen unter gleichen Bedingungen (Anregung durch Fe-Funkenstrahlung bei gleichem Druck des gesättigten Cadmiumdampfes) erhaltenen Spektra ermittelt wurden.

Die in den Spalten 1 und 2 mitgeteilten Zahlen wurden aus zwei verschiedenen, mit Hilfe des Fuessschen Spektrographen (12 und 60 Å/mm) erhaltenen Spektra, diejenigen der Spalte 3 aus der mit dem Hilgerschen Apparat gewonnenen Photographie ermittelt. Die Spalte 4 gibt die entsprechenden Daten von Kapuściński wieder.

Tabelle 2.

Ordnungsnummer der Maxima	1	2	3	4
1	3040,4 Å	3040,1 Å	3040,9 Å	3053 Å
2	2993,1	2993,1	2992,8	2992
3	2951,8	2951,6	2952,6	2954
4	2921,4	2920,5	2921,1	2923
5	2895,1	2895,1	2894,3	2896
6	2869,4	2869,4		2871
7	2848,0	2848,0		2849
8	2827,2	2827,9		2830
9	2808,9	2808,0		2812
10	2792,5	2792,5		2797

Tabelle 3.

	Ag	Zn	Fe	Mn	Mg
1	3047,8 Å	3045,6 Å	3040,6 Å	3025,2 Å	2978 Å
2	2998,5	2993,1	2993,3	2983,0	2935,1
3	2959,4	2956,8	2952,0	2942,4	2899,1
4	2928,2	2925,6	2921,0	2916,2	2887,0
5	2899,3	2896,4	2894,8	2889,7	2848,9
6	2873,5	2873,4	2869,4	2868,2	
7	2848,2	2851,8	2848,0	2848,9	
8	2827,2	2829,6	2827,6	2825,7	
9	2808,9	2812,9	2808,4	2808,0	
10	2791,7	2796,4	2792,5	2791,7	
11		2778,1	2774,3	2775,4	
12		2769,8	2759,6	2759,3	
13		2754,6			
14		2732,0			
15		2720,9			
16		2710,2			
17		2697,5			
18		2686,4			
19		2674,5			

Tabelle 3 zeigt die Wellenlängen der Fluktuationsmaxima der unter verschiedenen Anregungen erhaltenen Van der Lingenschen Banden. Für die durch Funkenstrahlung von Eisen angeregte Bande sind die entsprechenden Durchschnittswerte der Zahlen der drei ersten Spalten aus der Tabelle 2 entnommen.

Aus der Tabelle ist die Veränderlichkeit der Wellenlängen der Fluktuationsmaxima klar ersichtlich. Die langwellige Grenze der Bande wird desto mehr in der Richtung kurzer Wellen verschoben, je langwelliger die Anregung ist.

Mit wachsender Ordnungszahl der Teilbanden sinken die Unterschiede zwischen den Wellenlängen der analogen Maxima. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, haben vom siebenten Maximum ab alle folgenden innerhalb

des Versuchsfehlers die gleichen Wellenlängen. Eine Ausnahme stellt nur die durch Funkenstrahlung von Zink angeregte Van der Lingensche Bande dar, welche die obige Gesetzmäßigkeit nicht aufweist.

2. Veränderlichkeit des Verwaschungsgrades der Intensitätsmaxima der Banden. Oben wurde schon erwähnt, daß sich bei Benutzung eines Spektrographen von höherer Dispersion eine Veränderlichkeit des Verwaschungsgrades der Maxima in Abhängigkeit von der Anregungsart bemerken ließ. Man konnte nämlich beobachten, daß, während die durch Funkenstrahlung von Silber, Kobalt, Eisen und Zink angeregten Van der Lingenschen Banden gut ausgebildet sind und schärfere Maxima aufweisen, die entsprechenden Maxima der durch Funkenstrahlung von Mangan, Magnesium und Chrom in höherem oder niederem Grade verwaschen seien. Es muß hier betont werden, daß die Platten niemals überexponiert bzw. verschleiert waren. Fig. 1 gibt als Beispiel einige Mikrophotometerkurven der charakteristischen Typen der Van der Lingenschen Banden an. Der Umstand, daß die ausgeprägt viellinige Funkenstrahlung von Kobalt und Eisen Van der Lingensche Banden mit verhältnismäßig scharfen Maxima anregt, während die Funkenstrahlung von Magnesium welche praktisch die einzige aktive Linie von 2800 Å enthält, stark verwaschene Van der Lingensche Banden ergibt, zwingt zu dem Schluß, daß die Verwaschung der Maxima, außer der möglichen Überlagerung mehrerer durch verschiedene Liniengruppen angeregten Banden, deren Maxima gegeneinander verschoben sind, noch eine andere Ursache haben muß. Am einfachsten schien die Annahme zu sein, daß der Verwaschungsgrad der Fluktuationsmaxima der Bande von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängig ist. Eine eindeutige Prüfung dieser Annahme wäre nur unter Anwendung eines streng monochromatischen Lichtes zur Anregung möglich, dies würde jedoch infolge der geringen Intensität der Bande bedeutende Schwierigkeiten bieten.

Um den Verwaschungsgrad zahlenmäßig auszudrücken, wurde sein orientierender Wert auf folgende Weise ermittelt: Unter Anwendung einer Reihe von Mikrophotographien, welche mit der gleichen Vergrößerung und von den mittels desselben Spektrographen erhaltenen Photometerkurven verfertigt wurden, wurden an den letzteren die Verwaschungsgrade der einzelnen Maxima als Verhältnis der Halbweiten der Maxima zu dessen Höhe berechnet. Die betreffenden Zahlen sind in den Spalten 4, 5 und 6 der Tabelle 4 zusammengestellt. Der Durchschnittswert der Verwaschungsgrade sämtlicher Maxima einer Bande wurde der Verwaschungsgrad der Bande genannt. Die diesbezüglichen Zahlen sind in Spalte 7 der Tabelle 4

angegeben. Aus der obigen Definition geht hervor, daß in Grenzfällen, welche einerseits vollkommen scharfe Linien, andererseits vollkommen kontinuierliche Spektra darstellen, der Verwaschungsgrad gleich Null

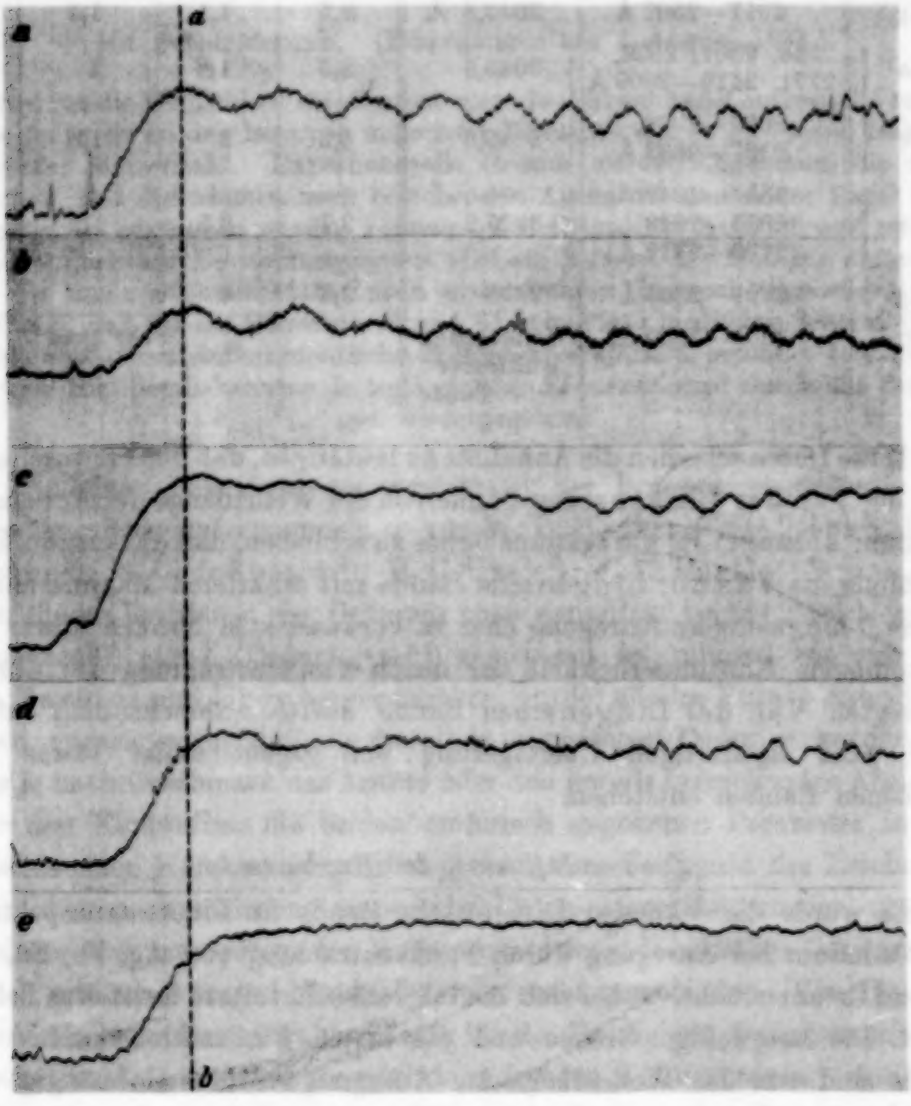


Fig. 1.

Van der Lingensche Banden, angeregt durch Funkenstrahlung von a) Silber, b) Zink, c) Eisen, d) Mangan, e) Chrom. Der Geraden *ab* entspricht dieselbe Wellenlänge auf allen Mikrophotometerkurven.

bzw. unendlich groß wird; für sämtliche anderen Fälle nimmt er die dazwischen liegenden Werte an. Zur Charakterisierung der Anregungsart der einzelnen Funkenstrahlungen sind in Tabelle 4 auch die Wellenlängen der ersten Maxima der Van der Lingenschen Banden aufgeführt.

Tabelle 4.

Anregende Funkenstrahlung	Intensivste Spektrallinien-gruppen der Anregungsstrahlung	Wellenlängen der 1. Maxima	Verwaschungsgrad der			
			1. Maxima	5. Maxima	10. Maxima	Bande
Ag	2317—2507 Å	3047,8 Å	2,5	1,1	1,1	1,6
Zn	2558, 2801, 2502, 2771, 2419—2609 Å	3045,6	3,3	1,8	2	2,4
Fe	2667—2748, 2327—2632 Å	3040,6	4,2	3	1,6	2,8
Mn	2544—2949, (2933—2949), (2776—2712 Å)	3025,2	3,7	3,5	1,2	3,3
Mg	2791—2803 Å	2978	3,3	4		6,9
Cr	2654—3050 Å	Vollkommen kontinuierliche Bande		Sehr groß		

Diese Daten scheinen die Annahme zu bestätigen, daß der Verwaschungsgrad der Van der Lingenschen Bande von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängt. Es wäre daraus ferner zu schließen, daß die kurzwelligere Strahlung die Van der Lingensche Bande mit schärferen Maxima anregt, während langwelligere Anregung eher zu verwaschenen Banden führt. Die vollkommene Kontinuierlichkeit der durch Funkenstrahlung des Chroms angeregten Van der Lingenschen Bande dürfte wahrscheinlich infolge einer ganz eigenartigen Überlagerung von gegeneinander etwas verschobenen Banden entstehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde die Van der Lingensche Bande im Fluoreszenzspektrum von Cadmium bei Anregung durch Funkenstrahlung von Ag, Fe, Zn, Mg, Mn und Cr untersucht, wobei sich die folgenden Resultate feststellen ließen:

1. Die langwellige Grenze und die ersten Fluktuationsmaxima der Bande sind von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängig, und zwar werden sie mit anwachsender Wellenlänge des Anregungslichtes in der Richtung kurzer Wellen verschoben.

2. Der Verwaschungsgrad der Maxima hängt ebenfalls von der Anregungsart ab, indem er mit steigender Wellenlänge der Anregungsstrahlung anwächst.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zur Systematik der Isotopen.

Von **J. Mattauch** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1934.)

Es wird für die Möglichkeit stabiler Isotopen die Auswahlregel aufgestellt: es gibt keine Isobaren zu den Isotopen ungerader Elemente und es gibt keine Isobaren ungerader Massenzahl. Experimentelle Gründe werden angegeben, die dafür sprechen, daß die meisten noch bestehenden Ausnahmen zu dieser Regel nicht als gesichert angesehen werden können. Auf Grund der Auswahlregel und gewisser empirischer Besetzungsgrenzen wird ein Schema der Isotopen aufgestellt und die unausgefüllten Plätze noch unentdeckten Isotopen zugewiesen. Es zeigt sich, daß für die Elemente 43 und 61 kein Platz in diesem Schema übrigbleibt, was deren außerordentliche Seltenheit erklärlich macht. Das experimentelle Bild der bekannten Isotope gerader Elemente wird durch das Schema gut wiedergegeben.

Einleitung. Versuche zur Systematik der Isotopen wurden von verschiedener Seite unternommen, so von W. D. Harkins[1]), G. Beck[2]), H. A. Barton[3]), H. L. Johnston[4]), H. C. Urey[5]), J. H. Bartlett[6]) u. a. Da allen diesen Versuchen die Ordnung nach denselben beiden Parametern m (Massenzahl) und Z (Ordnungszahl) gemeinsam ist, müssen, wie dies auch von Harkins und Urey hervorgehoben wurde, alle im Prinzip dasselbe ergeben, vorausgesetzt, daß alle dieselben empirischen Daten verwenden. Da aber je nach Geschmack des Autors oder den jeweils herrschenden Ansichten über den Kernaufbau die beiden empirisch gegebenen Parameter in sehr verschiedenen Kombinationen und je nach dem Zeitpunkt des Erscheinens der Arbeiten verschiedene empirische Daten verwendet wurden, sind die Schlüsse über im System der Isotropen auftretende allfällige Gesetzmäßigkeiten und über noch fehlende Isotopen recht verschieden. Von Harkins wurde als besonders charakteristisch für die Häufigkeit die sogenannte Isotopenzahl, d. i. $m - 2Z$ eingeführt und gegen Z aufgetragen. Beck und Johnston, deren Schemata praktisch identisch sind, teilen zunächst die Massenzahlen m in vier Gruppen von der Größe $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$ und $4n + 3$, wo n die größtmöglichste Zahl von α-Teilchen im Kern ist. Innerhalb

---

[1]) W. D. Harkins, Chem. Rev. **5**, 371, 1928; siehe dort auch frühere Literatur. — [2]) G. Beck, ZS. f. Phys. **47**, 407, 1928; **50**, 548, 1928; **61**, 615, 1930. — [3]) H. A. Barton, Phys. Rev. **34**, 1228, 1929; **35**, 408, 1930; siehe auch H. C. Urey u. H. L. Johnston, ebenda **35**, 869, 1930. — [4]) H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2866, 1931; **54**, 824, 1932. — [5]) H. C. Urey, ebenda **53**, 2872, 1931. — [6]) J. H. Bartlett, jr., Nature **130**, 165, 1932; Phys. Rev. **42**, 145, 1932; siehe auch H. C. Urey, Nature **130**, 403, 1932.

jeder Gruppe werden die bekannten Isotopen nach n und $m - Z - 2n = f$, der Zahl der „freien" nicht an α-Teilchen gebundenen Kernelektronen, geordnet. Die noch freien Plätze innerhalb einer f-Kolonne, für die also $\Delta Z = 2$ und $\Delta m = 4$ ist, eventuell die am Beginn und Ende jeder Kolonne anschließenden Plätze werden noch unentdeckten Isotopen zugewiesen. Barton und Urey tragen nach m (Protonenzahl) und $m - Z$ (Elektronenzahl) als Ordinate und Abszisse auf, wobei sich Urey durch Verbindung derjenigen Punkte, die um α-Schritte entfernt sind, dem Beck-Johnston-Schema auch äußerlich annähert. Bartlett hingegen bevorzugt die Darstellung nach Z (Protonenzahl) und $m - Z$ (Neutronenzahl), was praktisch auf dasselbe hinausläuft. Neuerdings hat Bartlett[1]) ein Schema aufgestellt, in dem die Kolonnen $(\Delta m/\Delta Z) = 2$ vertikal und die Reihen $(\Delta m/\Delta Z) = 3$ (Zunahme um je eine ^{3}H-Partikel) horizontal verlaufen. Die in den Kolonnen und Reihen fehlenden Plätze werden durch vorausgesagte Isotopen besetzt.

Als Arbeitshypothese zur Aufsuchung neuer eventuell seltener Isotopen haben solche Betrachtungen ihren Wert, wie am besten die Auffindung des ^{2}H durch Urey und seine Mitarbeiter sowie des ^{3}H, das ebenfalls von Urey vermutet wurde, bezeugen. Um eine Gesetzmäßigkeit herauszuarbeiten, deren Nichtberücksichtigung, wie ich glaube, das Fehlschlagen mancher Isotopenvorhersagen erklärt, sollen hier die empirisch gegebenen Zahlen m und Z direkt verwendet werden. Wir teilen sie zunächst in die auch experimentell sehr verschiedenen Gruppen von geradem und ungeradem Z ein.

Ungerade Ordnungszahlen. Die Elemente ungerader Ordnungszahl Z haben — wenn wir dem ^{1}H eine Sonderstellung einräumen — nach der bekannten Astonschen Regel ausnahmslos nur 1 oder 2 Isotopen[2]). Von $Z = 1$ bis 7 (H bis N) besitzt jedes Element ein Isotopenpaar von den Massenzahlen $m = 2Z$ und $m = 2Z + 1$. Es sind also alle $(m - Z)$-Zahlen von 1 bis 8 einmal und nur einmal besetzt ($m - Z = 0$ kommt dem ^{1}H zu). Für $Z \geqq 9$ sind die Massenzahlen m stets ungerade und für Elemente mit 2 Isotopen um zwei Einheiten voneinander entfernt; $m - Z$ ist also gerade[3]).

---

[1]) J. H. Bartlett, jr., Phys. Rev. **45**, 847, 1934. — [2]) Eine Ausnahme hiervon wäre das schon öfters entdeckte und wieder negierte ^{39}Cl, falls sich die Beobachtungen von H. Kallmann u. W. Lasareff, ZS. f. Phys. **80**, 237, 1933, bestätigen würden. — [3]) Im Beck-Johnstonschen Schema bleiben also für $n > 3$ in den beiden Gruppen $4n$ und $4n + 2$ die ungeraden f-Kolonnen unbesetzt, da es Isotopen gerader Massen- und ungerader Ordnungszahlen nur für $n < 3$ gibt. Alle Isotopen ungerader Ordnungszahl, für die $n > 3$ ist, stehen daher in den Gruppen $4n + 1$ und $4n + 3$, und zwar in den geraden f-Kolonnen.

Von $m-Z=10$ bis 52 sind mit Ausnahme von 26 alle geraden $(m-Z)$-Zahlen besetzt; später werden die nicht besetzten geraden Zahlen häufiger. Wenn wir das schwerere Rb-Isotop als radioaktiv ausscheiden (siehe später), kommen Doppelbesetzungen unter den stabilen Isotopen nur zweimal vor, nämlich für $m-Z=20$ (^{37}Cl und ^{39}K) und $m-Z=82$ (^{57}La und ^{59}Pr).

Bemerkt sei noch, daß nach H. Schüler[1]) diese Isotopen sich alle (mit Ausnahme der geraden Massenzahlen von H bis N) von den anderen (gerades Z) dadurch unterscheiden, daß sie, wie die Hyperfeinstruktur (HFS.)-untersuchung zeigt, sämtlich halbzahligen Spin und positives magnetisches Moment besitzen.

Auswahlregel. Die Elemente gerader Ordnungszahl besitzen in der Regel weit mehr als zwei Isotopen, jedoch scheint nach einer Ansicht, die auch Aston vertritt, die Anzahl der Isotopen begrenzt zu sein. Um nun eine Gesetzmäßigkeit zu finden, der die Anordnung aller geraden Elemente gehorcht, ist es lehrreich, Fig. 1 zu betrachten, in der die Isotopen der Elemente von $Z=29$ bis 37 aufgetragen sind, wie sie etwa einer noch vor zwei Jahren gültigen Isotopentabelle entnommen werden konnten. Hier fällt zunächst auf, daß $_{30}$Zn und $_{32}$Ge sämtliche Plätze besetzen, während die Isotopen von $_{34}$Se und $_{36}$Kr gerade die Plätze vermeiden, die von den Isotopen der benachbarten ungeraden Elemente bereits eingenommen sind. Johnston (l. c.) hat eine Unstimmigkeit zwischen dem physikalischen und dem chemischen Atomgewicht des Se, die inzwischen durch O. Hönigschmid[2]) aufgeklärt wurde, durch zwei noch unentdeckte Isotopen ^{79}Se und ^{81}Se zu erklären versucht. Diese würden sich, wie man auch aus Fig. 1 leicht entnehmen kann, durch Inter- bzw. Extrapolation seiner α-Kolonnen als neue Isotopen ergeben, falls, wie der experimentelle Befund damals lautete, die durch Kreuze durchgestrichenen Punkte wirklichen Isotopen entsprächen. Diese wurden jedoch inzwischen durch K. T. Bainbridge[3]) als Hydride entlarvt. Es zeigte sich, daß bei Aston, der Zn und Ge in Form ihrer flüchtigen Methyl- bzw. Tetra-Äthylverbindungen verwendet hatte, die Zn-Isotopen zum Betrage von 5,2%, die Ge-Isotopen zu 7,3% Monohydride gebildet hatten. Beim Pb, von dem leider nur mit Hilfe des Methyls Kanalstrahlen erhalten werden konnten, ist es Aston[4]) durch Verwendung

---

[1]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 561, 1933; H. Schüler, ZS. f. Phys. **88**, 323, 1934. — [2]) O. Hönigschmid, Naturwissensch. **20**, 659, 1932. — [3]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 847, 1932; **43**, 1056, 1933. — [4]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 535, 1933.

von Blei-Methyl aus Thorblei (praktisch reinem ^{209}Pb) gelungen, den Hydrideffekt zu 2,3% zu messen.

Wie man aus Fig. 1 entnimmt, sind nun auch bei Zn und Ge gerade diejenigen Plätze gestrichen, die mit Isotopen von benachbarten ungeraden Elementen isobar sind; außerdem fällt auch dasjenige ungerade Ge-Isotop (^{77}Ge), das mit dem ungeraden Se-Isotop (^{77}Se) isobar ist, weg. Auch sind beim Se die von Johnston verlangten beiden Isotopen nach Aston[1]) sicher nicht in einem Ausmaße vorhanden, das größer wäre als 0,2%. Wir wollen daher für die Besetzung der Elemente gerader Ordnungszahl Z versuchsweise folgende Auswahlregel aufstellen: *Es gibt keine Isobaren zu den Isotopen ungerader Ordnungszahl* und zum Teil darüber hinaus: *Es gibt keine Isobaren ungerader Massenzahl.* Aston[1]) bemerkt jedenfalls, daß Isobaren ungerader Massenzahl sehr selten sind. Isobaren zwischen Elementen gerader Ordnungszahl und gerader Massenzahl sind jedoch durchaus möglich und kommen häufig vor.

Bemerkt sei noch, daß nach Schüler (l. c.) die Kerne von geraden Z und ungeradem m stets halbzahligen Spin und teils positives, teils negatives magnetisches Moment besitzen, während die Isotopen mit geradem Z und m, wo dies aus den Bandenspektren feststellbar ist, den Spin 0 und jedenfalls alle unmeßbar kleines magnetisches Moment besitzen.

Ausnahmen der Auswahlregel. In Fig. 2 sind alle bisher bekannten stabilen Isotopen bis einschließlich Bi (außer Th und U dem letzten massenspektrographisch untersuchten Element) als voll oder halb ausgefüllte Kreise eingetragen[2]). Die erste Ausnahme ist ^{87}Rb, das mit ^{87}Sr isobar ist. Sollte sich, wie vielfach angenommen, das schwerere Isotop als für die β-Strahlaktivität des Rb verantwortlich zeigen, so wäre es hier überhaupt zu streichen, da die Regel nur für die stabilen Isotopen gilt. Die nächsten Ausnahmen bilden die beiden Sn-Isotopen 115 und 121, die mit ^{115}In und ^{121}Sb isobar sind. Sn wurde von Aston in Form des Tetramethyls verwendet. Nach dem Befund bei den homologen Elementen Ge und Pb ist ein Hydridverdacht auch hier nicht ganz von der Hand zu weisen. Ein Blick auf die von Aston[3]) gemessenen prozentuellen Häufigkeiten

m . . .	112	114	115	116	117	118	119	120	121	122	124
% . . .	1,07	0,74	0,44	14,19	9,81	21,48	11,09	27,04	2,96	5,03	6,19

[1]) F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes. London 1933. S. 145 und 175. — [2]) Siehe z. B. die Tabelle in dem zusammenfassenden Bericht des Verfassers, Phys. ZS. **35**, 567, 1934. — [3]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 302, 1931.

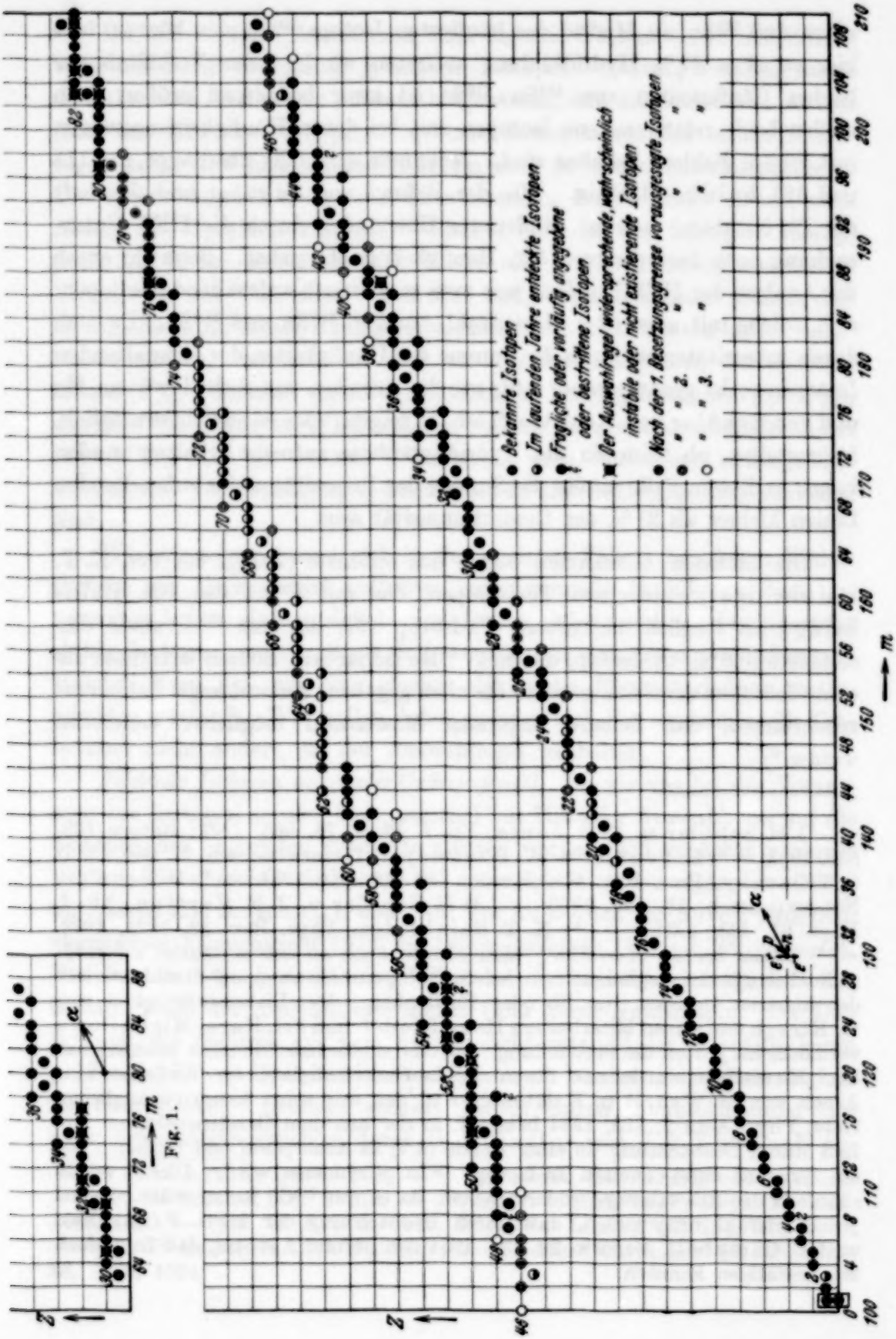

Bekannte Isotopen
Im laufenden Jahre entdeckte Isotopen
Fragliche oder vorläufig angegebene oder bestrittene Isotopen
Der Auswahlregel widersprechende, wahrscheinlich instabile oder nicht existierende Isotopen
Nach der 1. Besetzungsgrenze vorausgesagte Isotopen
" " 2. " "
" " 3. " "
α
Z
m

Fig. 1.

Fig. 2.

zeigt, daß ^{121}Sn ein Hydrid des häufigsten Isotops ^{120}Sn sein könnte, falls hier zu etwa 11% Hydridbildung auftreten würde. Das Verhältnis der beiden Häufigkeiten von ^{114}Sn : ^{115}Sn ist zwar bedeutend größer, doch stellen beide relativ seltene Isotopen dar, bei denen Häufigkeitsmessungen mit großen Fehlern behaftet sind. Jedenfalls sind, falls überhaupt, nur 115 und 121 hydridverdächtig. Wie der Befund von Schüler und Jones[1]) am Pb (s. unten) beweist, sind unter Umständen durch die HFS.-Untersuchung noch Isotopen von 1% Häufigkeit nachweisbar. Beim Sn ergab die Analyse der HFS.[2]) jedoch nur zwei magnetisch aufspaltende Isotopen, d. h. solche mit ungerader Massenzahl, nämlich ^{117}Sn und ^{119}Sn. Da sich durch Intensitätsmessungen die Summe der Häufigkeiten der aufspaltenden Isotopen recht genau messen läßt, wie die Arbeiten von Schüler[3]) am Hg und von Schüler und Keyston[4]) am Cd zeigen, wäre es vielleicht möglich, festzustellen, ob beim Sn die Hydridhypothese aufrecht erhalten werden kann; in diesem Falle müßte die Summe der Intensitäten der aufspaltenden Linien kleiner als 21% der Gesamtintensität sein.

Die nächsten Ausnahmen bilden das seltenste (1,6%) der von K. T. Bainbridge[5]) entdeckten Te-Isotopen, das mit ^{123}Sb, das von Bainbridge als fraglich angegebene Te-Isotop 127, das mit ^{127}J, sowie das seltenste (0,6%) Os-Isotop, das mit ^{187}Re isobar ist. Sollten sich diese als echte Isotopen erweisen, so wäre die oben gegebene Auswahlregel dahin einzuschränken, daß Isobare ungerader Massenzahl möglichst vermieden werden[6]).

---

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **75**, 563, 1932; Nature **129**, 833, 1932. — [2]) H. Schüler u. W. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 660, 1933; S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 574, 1934. — [3]) H. Schüler, Naturwissensch. **18**, 895, 1930. — [4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931. — [5]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 1021, 1932. — [6]) *Zusatz bei der Korrektur.* Man könnte auch an eine schwache α-Strahlradioaktivität der fraglichen Te- oder Os-Isotopen oder an eine β-Strahlaktivität der isobaren Isotopen von Sb oder Re denken. Der Liebenswürdigkeit von G. Kirsch und seinen Mitarbeitern Herrn Rieder und Frl. Kara-Michailowa verdanke ich jedoch die Feststellung, daß eine solche beim Sb nicht nachweisbar ist. Inzwischen wurde mir durch die Liebenswürdigkeit der Verfasser eine Arbeit von M. Wehrli u. E. Miescher in den mir sonst kaum zugänglichen Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934 bekannt, in der aus dem Bandenspektrum von In J durch Beobachtung an einer Bande (5,7) in Absorption und Emission auf die Existenz eines zweiten In-Isotops ^{113}In geschlossen wird. Dieses würde ebenfalls der Auswahlregel widersprechen, da es mit ^{113}Cd isobar wäre. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß durch Beobachtung der HFS. F. Paschen u. J. C. Campbell, Naturw. **22**, 136, 1934 den Befund Astons, daß In einfach ist, bestätigen konnten.

Bei den weiteren Ausnahmen beim Hg und Pb handelt es sich durchwegs um nicht vollständig gesicherte Isotopen. Beim Pb haben schon Schüler und Jones (l. c.) darauf hingewiesen, daß die beiden von Aston (l. c.) mit 0,04 bzw. 0,03% angegebenen Isotopen mit den beiden Tl-Isotopen isobar sind und daß sie Tl-Linien auch in reinem (Akkumulatoren-) Blei spektroskopisch stets nachweisen können. Ferner findet Aston nach Abzug des Hydrideffektes für ^{208}PbH (^{208}Pb ist das häufigste Isotop) noch 0,87% für die Masse 209, die er einem echten Isotop zuschreibt. Dieses wäre mit ^{209}Bi isobar. Schüler und Jones behaupten jedoch, daß sie es, falls es mit dieser Häufigkeit vorkäme, auf ihren Platten hätten nachweisen müssen, was nicht der Fall ist. Sie konnten jedoch das ebenfalls seltene (1%) ^{204}Pb noch vor Aston entdecken. Das Hg-Isotop 203 (0,006%), das mit ^{203}Tl isobar wäre, hält Aston[1]) selbst für etwas zweifelhaft. Auch beim ^{197}Hg (0,01%), das mit ^{197}Au isobar wäre, müßte erst sichergestellt werden, daß Verunreinigungen durch Gold zu diesem Betrage ausgeschlossen sind.

Wie wir sehen, lassen sich in den meisten Fällen, bei denen Widersprüche zur Auswahlregel auftreten, experimentelle Gründe angeben, die vermuten lassen, daß es sich hier nicht um sichergestellte oder um nicht stabile Isotopen handelt. Stets sind es solche, die sich von einem bekannten stabilen Kern nur um eine einzige elektrische Elementarladung unterscheiden würden[2]). Wir wollen daher, solange sich der experimentelle Tatbestand nicht ändert, an der Auswahlregel festhalten.

Fehlende Isotopen ungerader Ordnungszahl. Da wir uns bei der Voraussage von Isotopen gerader Ordnungszahl mit Hilfe der Auswahlregel auf die Isotopen der ungeraden Elemente stützen werden, soll zunächst versucht werden, diese, soweit sie noch nicht untersucht sind, zu ergänzen. Nicht untersucht sind zunächst $_{77}Ir$ und $_{79}Au$. Für Au wurden von Aston[3]) aus dem chemischen Atomgewicht 197,2 die beiden Isotopen 197 und 199 vermutet. Das letztere wäre jedoch mit ^{199}Hg, das vollkommen sichergestellt ist, isobar. Nach der Auswahlregel müßte Gold daher einfach sein. Die Diskrepanz, die dadurch mit dem Atomgewicht entsteht, ist jedenfalls kaum größer als die von Bainbridge[4]) und Aston[5]) bei dem ebenfalls einfachen Cs festgestellte. Letztere scheint jedoch durch Neubestimmung des chemischen Atomgewichtes durch G. P. Baxter und J. S. Thomas[6]) zu-

[1]) F. W. Aston, l. c. S. 176. — [2]) Vgl. hierzu den Anhang von G. Beck. — [3]) F. W. Aston, l. c. S. 113. — [4]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **36**, 1668, 1930. — [5]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 571, 1932. — [6]) G. P. Baxter u. J. S. Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 858, 1933; **56**, 1108, 1934.

gunsten des massenspektrographischen Befundes aufgeklärt zu sein. Bei Au müßte das Isotop 199 mit einer Häufigkeit von 10% vorhanden sein, um das internationale Atomgewicht zu ergeben. Die vorliegenden HFS.-Untersuchungen[1]) haben aber bis jetzt noch keinen Anhaltspunkt für seine Existenz geliefert. Für Ir gibt die Auswahlregel keine Handhabe, da das benachbarte Pt noch nicht untersucht ist. Wir wollen es, ohne uns darauf festlegen zu wollen, ebenfalls als einfach annehmen, was mit dem Atomgewicht verträglich scheint. Für $Z = 77$ und 79 sind daher in Fig. 2 die Massenzahlen 193 bzw. 199 eingezeichnet.

Weiter sind bis Bi nur zwei ungerade Elemente noch nicht untersucht, nämlich $Z = 43$ (Ma) und $Z = 61$, für das bereits verschiedene Namen vorgeschlagen wurden, das aber noch immer als unentdeckt gilt. Es ist interessant, daß für diese, die die einzigen Elemente unterhalb Bi darstellen, für die bisher ein Atomgewicht nicht bekannt wurde, nach der Auswahlregel kein Platz übrig bleibt. Die einzigen möglichen Massenzahlen für $Z = 43$ nach den Regeln für die Isotopen ungerader Elemente wären: 95, 97, 99 oder 101. Diese sind durch die relativ häufigen Isotopen der beiden Nachbarelemente, nämlich ^{95}Mo, ^{97}Mo, ^{99}Ru, ^{101}Ru bereits vergeben. Ähnliches gilt für die für $Z = 61$ möglichen Massenzahlen: 143, 145, 147 oder 149, die durch ^{143}Nd, ^{145}Nd, ^{147}Sm, ^{149}Sm bereits besetzt sind. Vielleicht kann dies eine Erklärung für die große Seltenheit gerade dieser beiden Elemente geben.

Gerade Ordnungszahlen. Für die Isotopen gerader Elemente wird man dann zu fordern haben: Innerhalb gewisser Besetzungsgrenzen sind alle Massenzahlen, die nach der Auswahlregel möglich sind, auch tatsächlich vorhanden. Als Besetzungsgrenzen scheinen dreierlei in Betracht zu kommen. Bezeichnet Z ein beliebiges Element gerader Ordnungszahl und m^- die Massenzahl des Isotops von $Z - 1$ (falls dieses 2 Isotopen besitzt, soll das schwerere gemeint sein), sowie m^+ die Massenzahl des (leichteren) Isotops von $Z + 1$, so ist die erste Besetzungsgrenze: $m^- + 1$ bis $m^+ - 1$. Sie gilt bis $Z = 16$ ausschließlich und wird zum ersten Male von A überschritten; es gilt daher für $Z > 16$ als zweite Besetzungsgrenze: $m^- - 1$ bis $m^+ + 1$. Diese wird von Se angefangen bis einschließlich Sm mehrmals überschritten; daher wollen wir für $32 < Z < 62$ als dritte Besetzungsgrenze aussprechen: $m^- - 3$ bis $m^+ + 3$, wobei nach der Auswahlregel $m^- - 2$ und $m^+ + 2$ auf jeden Fall verboten sind. Denn entweder sind diese Plätze durch ein

[1]) R. Ritschl, Naturwissensch. **19**, 690, 1931; J. Wulff, Phys. Rev. **44**, 512, 1933.

zweites Isotop des benachbarten ungeraden Elementes oder durch ein Isotop ungerader Massenzahl eines benachbarten geraden Elementes nach der ersten Besetzungsgrenze bereits besetzt. Für $Z > 64$ ist wiederum die zweite Besetzungsgrenze nirgends überschritten.

Wie man sieht, ordnen sich die in diesem Jahre entdeckten insgesamt 49 Isotopen des H, Ar, Ca, Ti, Rh, Hf und der seltenen Erden (in Fig. 2 durch halb ausgefüllte Kreise ◒ hervorgehoben) ausnahmslos diesem Schema ein. Die bisher unbesetzten Plätze wird man noch unentdeckten Isotopen zuweisen. Es sind dies bis zu Bi hinauf nach der ersten Besetzungsgrenze: ^{5}He, ^{57}Fe, ^{58}Fe, ^{61}Ni, ^{62}Ni, ^{104}Pd, ^{105}Pd, ^{106}Pd, ^{134}Ba, ^{164}Sm, ^{154}Gd, ^{160}Dy, ^{170}Yb, ^{191}Os, ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt. Für $Z > 16$ kommen nach der zweiten Besetzungsgrenze noch hinzu: ^{46}Ca, ^{44}Ti, ^{52}Ti, ^{56}Cr, ^{60}Fe, ^{64}Ni, ^{84}Sr, ^{90}Sr, ^{88}Zr, ^{102}Pd, ^{188}Pd, ^{132}Ba, ^{140}Ba, ^{138}Ce, ^{140}Nd, ^{152}Gd, ^{158}Dy, ^{166}Dy, ^{164}Er, ^{168}Yb, ^{174}Hf, ^{182}Hf, ^{180}W, ^{194}Os, ^{192}Pt, ^{198}Pt. Zwischen $Z = 34$ und 62 wären nach der dritten Besetzungsgrenze noch anzufügen: ^{72}Se, ^{88}Kr, ^{82}Sr, ^{92}Sr, ^{86}Zr, ^{90}Mo, ^{106}Ru, ^{100}Pd, ^{110}Pd, ^{106}Cd, ^{120}Te, ^{130}Ba, ^{142}Ba, ^{136}Ce, ^{144}Ce, ^{138}Nd. In Fig. 2 sind die nach der ersten, zweiten bzw. dritten Besetzungsgrenze eingefügten Isotopen mit ◉, ⊛ bzw. ○ bezeichnet. Außerdem fügen sich dem Schema auch die in Fig. 2 mit einem Fragezeichen versehenen Isotopen ein, für die in der Literatur der experimentelle Befund widersprochen oder als fraglich oder vorläufig angegeben ist; mit Ausnahme des schon erwähnten ^{127}Te. Obwohl die Z-Grenzen der Perioden, für die die Besetzungsgrenzen gelten, keinesfalls als gesichert angesehen werden können, sei doch auf die Periode 16 kurz hingewiesen[1]).

Die hier vorausgesagten Isotopen (mit Ausnahme von ^{142}Ba und ^{138}Nd.) ergeben sich auch durch Inter- bzw. Extrapolation der f-Kolonnen des Beck-Johnstonschen Schemas, vorausgesetzt, daß die Auswahlregel berücksichtigt wird. Diese äußert sich in diesem Schema derart, daß in den

---

[1]) *Zusatz bei der Korrektur.* Nach einer eben erschienenen kurzen Mitteilung von F. W. Aston, Nature **134**, 178, 1934 sind bei Ni die beiden hier nach der 1. Besetzungsgrenze vorausgesagten Isotopen ^{62}Ni und ^{61}Ni bereits aufgefunden. Auch ^{64}Ni und ^{56}Ni, die nach der 2. und 3. Besetzungsgrenze folgen, sind wahrscheinlich gemacht. Bei Cd wurde außer der Bestätigung der bereits bekannten Isotopen das nach der 3. Besetzungsgrenze folgende ^{106}Cd entdeckt und von den beiden in Fig. 2 als fraglich eingetragenen Isotopen ^{108}Cd jedoch nicht ^{118}Cd bestätigt. Ferner gibt Aston als schwächstes Isotop ^{115}Cd an. Dieses würde der Auswahlregel (isobar mit ^{115}In) widersprechen. Auch hier ist man versucht, an ein Hydrid des häufigsten Isotops ^{114}Cd (Cd ist mit Zn homolog) zu denken.

Gruppen $4n + 1$ und $4n + 3$ in jeder n-Zeile ein und nur ein Isotop steht. In den Gruppen $4n$ und $4n + 2$ hingegen gibt es zahlreiche isobare Paare und auch Triplette. Jedoch gibt dieses Schema keine Handhabe dafür, wieweit die Kolonnen extrapoliert werden sollen, da Besetzungsgrenzen fehlen.

Es ergibt sich demnach nach der Auswahlregel unter Einhaltung der Besetzungsgrenzen und unter Zugrundelegung der Isotopen der ungeraden Elemente für die Isotopen der geraden Elemente folgendes Bild: Für $Z \leqq 6$ besitzt jedes das Isotopenpaar $2Z$ und $2Z + 1$, ebenso wie bei den ungeraden Elementen. Für $Z \geqq 8$ hingegen besitzt jedes gerade Element mehr als 2 Isotopen. Bis $Z = 16$ sind es je drei um eine Einheit verschiedene Isotopen, da die dazwischenliegenden Elemente einfach sind und jede vierte ungerade Massenzahl besetzen. Da bei ^{37}Cl und ^{39}K eine Doppelbesetzung einer geraden $(m - Z)$-Zahl stattfindet, sind für das dazwischenliegende Ar nur Isotopen gerader Massenzahl möglich. Dasselbe gilt für das zwischen La und Pr liegende Ce. Tatsächlich gibt es außer Ar und Ce nur noch zwei bereits untersuchte gerade Elemente (He, Fe), für die noch kein Isotop ungerader Massenzahl bekannt ist. Da von Cl angefangen bei den ungeraden Elementen mehr als ein Isotop möglich ist und gleichzeitig für $Z = 18$ die Besetzungsgrenzen für die geraden Elemente sich erweitern, sind hier mehr als drei Isotopen möglich. Stets ist mit Ausnahme von Ar und Ce eine Gruppe von drei oder fünf Isotopen ausgeprägt, deren Massenzahlen sich nur um eine Einheit unterscheiden. Die Fünfergruppen treten dort auf, wo bei den benachbarten ungeraden Elementen gerade $(m - Z)$-Zahlen unbesetzt geblieben sind. Diese Gruppen beginnen und enden stets mit gerader Massenzahl. Außerdem sind vielfach eine und für $Z > 32$ zwei gerade Massenzahlen unter- und oberhalb dieser Gruppen besetzt. Inwieweit dieses Bild durch den experimentellen Tatbestand bestätigt wird, liest man leicht aus Fig. 2 ab.

Anhang.

Ich verdanke die Kenntnis der vorstehenden Note der großen Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. Mattauch und möchte mir gestatten, derselben eine kurze theoretische Bemerkung anzufügen.

Mattauch kommt in seiner Untersuchung zu dem interessanten Resultat, daß in keinem Fall die Existenz zweier stabiler isobarer Kerne vollkommen sichergestellt erscheint, welche sich nur um eine elektrische Elementarladung unterscheiden.

Nach der gegenwärtigen Theorie des β-Zerfalls[1]) müssen sich zwei derartige Kerne stets unter Aussendung eines positiven oder negativen Elektrons ineinander umwandeln, solange nicht die Bedingung

$$\Delta E < (m + m') \cdot c^2 \qquad (1)$$

erfüllt ist. $\Delta E = \Delta M \cdot c^2$ bezeichnet darin die Energiedifferenz der beiden betrachteten Kerne, m die Elektronenmasse und m' die Masse eines zweiten, formal eingeführten Teilchens (Neutrino). Obwohl über den Wert von m' noch keine endgültige Angabe gemacht werden kann, so stimmen die verschiedenen Autoren doch darin überein, daß m' nicht erheblich größer als m sein kann (Fermi: $m' = 0$; Beck und Sitte: $m' = m$).

Da ΔE nach (1) klein im Vergleich zu den üblichen Massendefekten ist, kann die Bedingung (1) innerhalb des Systems der Isotope nur in wenigen Fällen erfüllt sein und auch dann ist die relative Bindungsfestigkeit der beiden Kerne gemäß (1) derart gering, daß bereits aus energetischen Gründen nur geringe Mengen der jeweils energiereicheren Kernart zu erwarten wären. Selbst im Falle des Neutrons bestehen heute noch Zweifel bezüglich seiner Stabilität in bezug auf das Proton.

Wenngleich also die heutige Theorie das gleichzeitige Auftreten zweier Kerne von der genannten Art nicht notwendigerweise in allen Fällen ausschließt, so liefert sie doch einen Hinweis auf das von Herrn Mattauch gefundene Verhalten. G. Beck.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

[1]) Vgl. z. B. den Bericht des Verfassers für die International Conference on Physic, London 1934.

Die Struktur des Ozon-Moleküls und seine Banden im Ultrarot.

Von **G. Hettner**, **R. Pohlman** und **H. J. Schumacher** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934.)

Das ultrarote Spektrum des Ozons wird vom sichtbaren Gebiet bis 12 μ neu aufgenommen und bis 27 μ erstmalig gemessen. Die bei 7,6 μ liegende, bisher als Grundschwingung des O_3 angenommene Bande wird als vom N_2O_5 herrührend nachgewiesen. Eine neue intensive Ozonbande wird bei 14,1 μ aufgefunden. Das Molekülmodell wird eingehend diskutiert. Als wahrscheinlichstes Modell ergibt sich ein gleichschenkliges Dreieck mit einem halben Winkel an der Spitze von 19,5°.

Etliche Arbeiten beschäftigen sich bisher mit dem Ultrarotspektrum des Ozons[1]). Dies hat seinen Grund darin, daß nach Erforschung vieler zweiatomiger Moleküle das Ozon infolge seiner drei gleichen Kerne einen besonders interessanten Fall eines mehratomigen Moleküls darstellt.

Die hauptsächlichen Mängel der früheren Arbeiten bestehen darin, daß einmal nicht die genügende Reinheit des Ozons garantiert war, da gerade das Ozon bekanntlich chemisch äußerst aggressiv ist und bei den bisher benutzten Darstellungsmethoden häufig in Begleitung von Stickoxyden auftritt, so daß es unsicher war, welche der gefundenen Banden wirklich dem Ozon zuzuschreiben waren. Ferner wurden die Messungen nur bis etwa 12 μ ausgedehnt, so daß man gezwungen war, die Eigenfrequenzen bei längeren Wellen zu berechnen. Hierbei kommen die einzelnen Autoren zu den verschiedensten Ergebnissen[2]).

Die vorliegende Arbeit sollte nun endgültig die Lage der vermuteten Eigenfrequenzen klären. Hierzu wurden die Messungen bis 27 μ ausgedehnt. Außerdem erschien es erforderlich, unter den mannigfachen Unstimmigkeiten innerhalb des schon untersuchten Spektralgebietes zu entscheiden durch nochmalige Messungen an möglichst reinem Ozon.

---

[1]) K. Ångström, Arch. f. Mat., Astron. och Phys. **1**, 347, 395, 1904; E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**, 305, 1906; E. Warburg u. G. Leithäuser, ebenda **23**, 209, 1907; **28**, 313, 1909; S. L. Gerhard, Phys. Rev. **42**, 622, 1932; G. Hettner, R. Pohlman, H. J. Schumacher, Naturwissensch. **21**, 467, 884, 1933. — [2]) S. L. Gerhard, l. c.; R. M. Badger u. L. G. Bonner, Phys. Rev. **43**, 305, 1933; W. S. Benedict, ebenda, S. 580; A. Jakowlewa u. V. Kondratjew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 471, 1932; O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 507, 1930; O. R. Wulf u. H. Melvin, Phys. Rev. **38**, 330, 1931; G. B. B. M. Sutherland u. S. L. Gerhard, Nature **130**, 241, 1932.

Die Darstellung des Ozons. Das Ozon wurde durch Ozonisieren von Sauerstoff gewonnen. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von 30%iger wässeriger Kalilauge dargestellt. Zur Befreiung vom Wasserstoff strömte er durch ein geheiztes mit Palladiumasbest gefülltes Rohr, und hernach zum Trocknen durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr. Um mitgerissenen Staub oder Tröpfchen zurückzuhalten, war ein Schottsches Glasfilter eingeschaltet.

Der auf diese Weise gereinigte und getrocknete Sauerstoff gelangte nunmehr in einen dreiröhrigen Siemensozonisator. Das gewonnene Ozon-Sauerstoffgemisch wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle F (Fig. 1) ausgefroren.

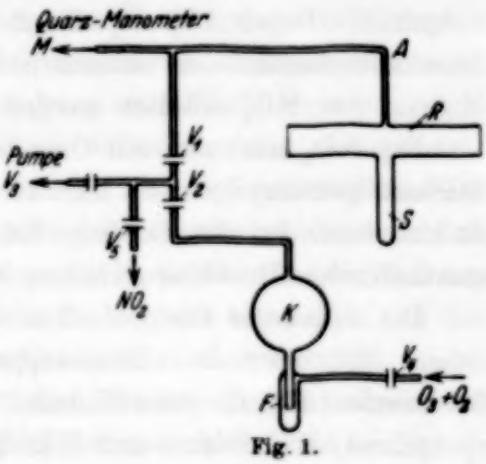


Fig. 1.

Da bekanntlich Ozon sehr leicht mit Verunreinigungen, insbesondere mit organischen Substanzen reagiert, was einmal häufig zu Explosionen Anlaß gibt, andererseits aber seine Reinheit in Frage stellt und es somit zur Messung seines Spektrums ungeeignet macht, wurden in der ganzen Apparatur keine gefetteten Hähne, sondern an ihrer Stelle Bodensteinsche Glasventile[1]) ($V_1 - V_5$) verwendet. Obwohl wir im Vorratsgefäß häufig annähernd 100%iges Ozon von über einer Atmosphäre Druck hatten, trat niemals eine Explosion ein.

Um das Ozon zu konzentrieren, wurde V_4 geschlossen und dann durch V_3 und V_2 der Sauerstoff abgepumpt, zunächst mit der Wasserstrahl-, dann mit der Diffusionspumpe. Durch mehrmaliges Verdampfen, Wiederausfrieren und Pumpen erhält man über 98%iges Ozon (Rest O_2). Die Kugel K diente als Puffervolumen, um nach dem Verdampfen keinen allzu großen Ozondruck zu haben.

Das Absorptionsrohr R wurde über die Abschmelzstelle A mit der Apparatur verbunden. Der Druck wurde mit einem Bodensteinschen Quarzspiralmanometer M gemessen, das als Nullinstrument diente. Nachdem R über V_1 und V_3 evakuiert und das Ozon in F verdampft war, wurde über $V_2 - V_1$ der gewünschte Druck in R eingelassen. Darauf wurde V_1 geschlossen, das Ansatzrohr S mit flüssiger Luft gekühlt und so das Ozon weitgehend ausgefroren. Es wurde dann nochmals gepumpt und schließlich bei A abgeschmolzen.

[1]) M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 387, 1930.

Darstellung des Stickstoffdioxyds. (Als künstliche Verunreinigung.) Das NO_2 wurde durch Erhitzen von Bleinitrat [$Pb(NO_3)_2$] entwickelt. Es wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und einen Tag mit Sauerstoff stehengelassen, um etwaige Spuren von NO zu oxydieren. Dann wurde ausgefroren und der Sauerstoff abgepumpt. Das feste NO_2 bzw. N_2O_4 war farblos weiß. Das Vorratsgefäß für NO_2 wurde durch das Ventil V_5 mit der Apparatur verbunden. Um einen kleinen, aber doch genügend genau bestimmten Druck von NO_2 in R zu haben, wurden 10 bis 20 mm NO_2 in R eingelassen und dann mit Sauerstoff auf mehrere hundert Millimeter aufgefüllt. Durch Abpumpen auf Drucke, die sich noch recht genau am Quecksilbermanometer ablesen ließen, konnten auf diese Weise geringe Mengen von NO_2 erhalten werden.

Das NO_2 setzt sich mit Ozon umgehend in N_2O_5 um. In einem Ozon-Stickstoffpentoxydgemisch sind stets geringe Mengen von NO_3 enthalten, da sich dieses bei der allerdings bei Zimmertemperatur noch recht langsam statthabenden Reaktion zwischen N_2O_5 und O_3 bildet[1]).

Die *Apparatur* zur Aufnahme des Ultrarotspektrums war im wesentlichen eine normale Ultrarotapparatur mit Spiegelspektrometer und 60°-Prisma. Für die verschiedenen Gebiete wurde entsprechend ein Flußspatprisma, KCl-Prisma und KBr-Prisma[2]) verwandt. Als Strahler diente ein Nernst-Brenner, der durch Akkumulatoren geheizt wurde und sehr konstant gehalten werden konnte. Die Strahlung ging über einen Hohlspiegel durch ein 30 cm langes Absorptionsrohr. Dieses bestand aus Glas und war vorne und hinten durch KBr-Fenster verschlossen, die auf die Weise angebracht waren, daß sie auf die plan geschliffenen Flanschen des Glasrohres möglichst dicht aufgelegt und nur rings herum mit Pizein verkittet waren. Hierdurch wurde erreicht, daß das Ozon nur über einen langen Diffusionsweg mit dem Kitt reagieren konnte und die Gefahr der Zersetzung und der Explosion nach Möglichkeit herabgesetzt wurde. Unten an dem Rohr befand sich eine Ausfriervorrichtung, so daß die Durchlässigkeit des leeren bzw. gefüllten Rohres gemessen werden konnte. Die austretende Strahlung gelangte über das Spektrometer und einen Hohlspiegel in ein Hettnersches Radiometer[3]). Als Verschlußklappe diente bei kürzeren Wellen ein Blechschirm, bei längeren Wellen zur Ausschaltung falscher Strahlung eine Glas- oder Flußspatplatte.

[1]) H. J. Schumacher u. G. Sprenger, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 267, 1929; ZS. f. angew. Chem. **42**, 697, 1929. — [2]) Das KBr-Prisma wurde uns von Herrn Prof. Pohl, Göttingen zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch hier unseren besten Dank aussprechen. — [3]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928.

Die Aufnahme der Radiometerausschläge erfolgte nicht wie gewöhnlich durch Fernrohr und Skale, sondern durch eine halbautomatische Registriervorrichtung. Durch eine Linse von langer Brennweite wurde ein reelles Bild einer Fadenlampe über den Radiometerspiegel auf die Trommel einer photographischen Registriervorrichtung von Kipp & Zonen geworfen. Die Trommel wurde mechanisch mit dem Spektrometer verbunden, so daß das Uhrwerk Trommel und Spektrometer gemeinsam in langsame Rotation versetzte. Die Radiometerausschläge zeichneten sich somit als Ordinate, die Spektrometerdrehung bzw. Wellenlänge als Abszisse auf. Um die genaue Wellenlänge, unabhängig vom toten Gang des Übertragungsmechanismus, auf den Registrierstreifen zu übertragen, dienten Quecksilberkontakte an der Spektrometertrommel, die durch Betätigung einer Blinklampe die genaue Stellung des Spektrometers auf dem Registrierstreifen mit einkopierten. Die Registrieranlage hat den Vorteil, daß sie eine wesentlich schnellere Messung gestattet, was sich in Anbetracht des verhältnismäßig schnellen Ozonzerfalls als sehr günstig erwies. Andererseits bietet diese Art der Messung noch mannigfache Vorteile, indem man z. B. — ganz abgesehen von der größeren Bequemlichkeit — die Lage der Absorptionsstellen sofort übersieht, zweitens, daß man infolge der kontinuierlichen Messung das ganze Spektrum mit der maximal erreichbaren Auflösung durchmessen kann, was bei Einzelausschlägen nur mit sehr erheblichem Zeitaufwand möglich ist. Ferner läßt sich an einer derartig registrierten Kurve auf den ersten Blick entscheiden, ob kleine Schwankungen auf Brownscher Bewegung des Radiometersystems beruhen oder echten Absorptionen entsprechen. Erstere sind nämlich höchstens in der Größenordnung der Schwingungsdauer des Radiometers, letztere müssen aber mindestens die Breite der spektralen Auflösung zeigen. Da das Registriertempo so gewählt war, daß das Durchlaufen der Spaltbreite die 5- bis 10fache Schwingungsdauer in Anspruch nahm, unterschieden sich die statistischen Schwankungen merklich von den echten Absorptionen, so daß erstere nachher in der Kurve leicht ausgeglichen werden konnten.

Eine gewisse Schwierigkeit jedoch besteht bei einer derartigen halbautomatischen Registrierung im Konstanthalten des Nullpunktes, da seine Veränderung in den Ausschlag mit eingeht. Deshalb wurde der Nullpunkt erst einkopiert, nachdem möglichst konstante äußere Bedingungen gewährleistet waren. Nach etwa 4 Minuten Meßdauer wurde der Nullpunkt erneut geprüft und nur bei genügender Konstanz einkopiert und die Messungen fortgesetzt, so daß sich schließlich eine gewisse Anzahl Nullpunktsbestimmungen unterhalb der eigentlichen Meßkurve befanden. Durch diese wurde

eine Kurve gezogen und die Differenz zwischen ihr und der Meßkurve als Ausschlag verwertet. Hierbei müssen unkontrollierbare Nullpunktsschwankungen zwischen den Nullpunktsbestimmungen allerdings als Fehler eingehen, aber die Messung wird um so zuverlässiger sein, je konstanter die Nullpunktslage ist, oder je weniger ihr Gang von dem linearen abweicht. Dies läßt sich in der Tat in ganz wesentlichem Maße erreichen durch entsprechend gut durchgebildete Schutzvorrichtungen gegen fremde Strahlung und gegen Luftströmungen, und zweitens dadurch, daß die Messungen hauptsächlich in der Nacht ausgeführt wurden, wo die Temperaturkonstanz eine ungemein günstigere ist. Um endlich völlig sicher zu gehen, wurde zur Probe eine komplizierte Bande eines nicht zerfallenden Gases nach der normalen Methode der Einzelausschläge vermittelst Fernrohr und Skale gemessen und hernach mit dem Registrierverfahren aufgenommen. Dabei zeigte sich eine durchaus befriedigende Übereinstimmung.

Der Gasdruck im Absorptionsrohr betrug zwischen 130 und 300 mm, je nach der Intensität der zu messenden Banden, und ist in den Figuren vermerkt. Außerdem konnte ein geringer Partialdruck von NO_2 als künstliche Verunreinigung zugesetzt werden. Die eingetragenen Punkte entsprechen den Stellen, an denen aus den Registrierkurven die Durchlässigkeit berechnet wurde. Ihre Lage ist somit ganz willkürlich, ihre Dichte entspricht ungefähr der jeweiligen Auflösung.

Ergebnisse.

Diskussion des Spektrums. 3,28 μ (3050 cm^{-1}). An dieser Stelle zeigt sich eine schmale Bande (Fig. 2). Sie wurde dreimal bei verschiedenen Ozondrucken aufgenommen, wobei die Absorptionen ungefähr dem Beerschen Gesetz entsprachen, so daß sie mit Bestimmtheit dem Ozon zuzuordnen ist. Allerdings ist die Bande sowohl von Ångström (l. c.) als auch von Ladenburg und Lehmann (l. c.) nicht aufgefunden worden, was vornehmlich durch ihre verhältnismäßig geringe Intensität und ihre große Schärfe zu erklären ist, zumal Ångström nur an ozonreichem Sauerstoff gemessen hat und obendrein bei ihm das Grundspektrum gerade an dieser Stelle einen ungemein scharfen Abfall zeigt. Bei Ladenburg und Lehmann liegt die Bande gerade zwischen zwei Meßpunkten und wurde so weginterpoliert.

3,57 μ (2800 cm^{-1}). Diese Bande zeigt Übereinstimmung mit Ladenburg und Lehmann und wurde zweimal bei verschiedenen Drucken aufgenommen. In der Messung von Ångström ist sie aus den gleichen Gründen wie oben nicht vorhanden.

An der Stelle 4,25 μ ist die Kurve (Fig. 2) punktiert gezeichnet, da hier die CO_2-Bande in Erscheinung trat. Um festzustellen, ob es sich tatsächlich um eine Verunreinigung des Ozons handele, oder ob die Zunahme der Zimmerkohlensäure während der Meßdauer infolge der Atmung des Beobachters schon die CO_2-Absorption bewirke, wurde die Reihenfolge der Messungen bei gefülltem und leerem Absorptionsrohr miteinander vertauscht. War die Kohlensäure als Verunreinigung im Absorptionsrohr enthalten, so mußte das Auftreten ihrer Absorption von der Reihenfolge der Messung unabhängig sein; hatte aber die Absorption ihren Grund darin, daß sich während der Messung der Kohlensäuregehalt der Luft langsam steigerte, so mußte beim Vertauschen statt einer Verringerung der Durchlässigkeit eine etwa ebenso starke Vermehrung, also eine Durchlässigkeit von über 100% vorgetäuscht werden. Dieses letztere zeigte sich in der Tat, so daß eine Verunreinigung und auch eine merkliche Absorption des Ozons selbst ausgeschlossen erscheint und die Kurve an der Stelle durchgezeichnet werden konnte.

4,75 μ (2105 cm^{-1}). Sämtliche Autoren fanden hier mit großer Übereinstimmung eine scharf ausgeprägte intensive Bande.

5,75 μ (1740 cm^{-1}). Hier befindet sich im Einklang mit Ångström und Ladenburg und Lehmann (l. c.) eine schwächere Bande. Gerhard hat an dieser Stelle nicht gemessen, da er die Frequenz als Oberschwingung der N_2O_5-Bande bei 11,38 μ ansieht. Wie hernach gezeigt werden wird, gehört die Absorption von 11,38 μ mit Bestimmtheit dem N_2O_5 an, desgleichen die noch weit intensivere Bande bei 7,6 μ, da beide in reinem Gas zum Verschwinden gebracht werden konnten. Der Umstand, daß die Bande bei 5,75 μ erhalten blieb, trotz Verschwindens ihrer „Grundbande" bei 11,38 μ deutet darauf hin, daß sie dem Ozon angehört. Allerdings beruht dieser Schluß auf der Annahme, daß die 5,75 μ-Bande des N_2O_5 die Oberschwingung der 11,38 μ-Bande und somit nicht intensiver als diese ist.

6,7 μ (1493 cm^{-1}). An dieser Stelle fand Ångström (l. c.) eine sehr schwache Absorption, die er mit dem Vermerk „etwas unsicher" versieht, bei Ladenburg und Lehmann (l. c.) ist sie außerordentlich schwach und in Fig. 2 überhaupt nicht vorhanden. Der Sicherheit halber wurde dreimal bei verschiedenen Gasfüllungen und Drucken gemessen.

7,6 μ (1315 cm^{-1}). Diese Bande ist von Ladenburg und Lehmann, und von Gerhard (l. c.) bei 7,4 μ aufgefunden. Obwohl sie verhältnismäßig intensiv sein sollte, zeigte sich bei uns trotz mehrfacher Messungen nicht die geringste Andeutung von ihr. Das Fehlen einer einzelnen Bande deutet schon mit ziemlicher Sicherheit auf ihren Ursprung aus Verunreinigungen hin

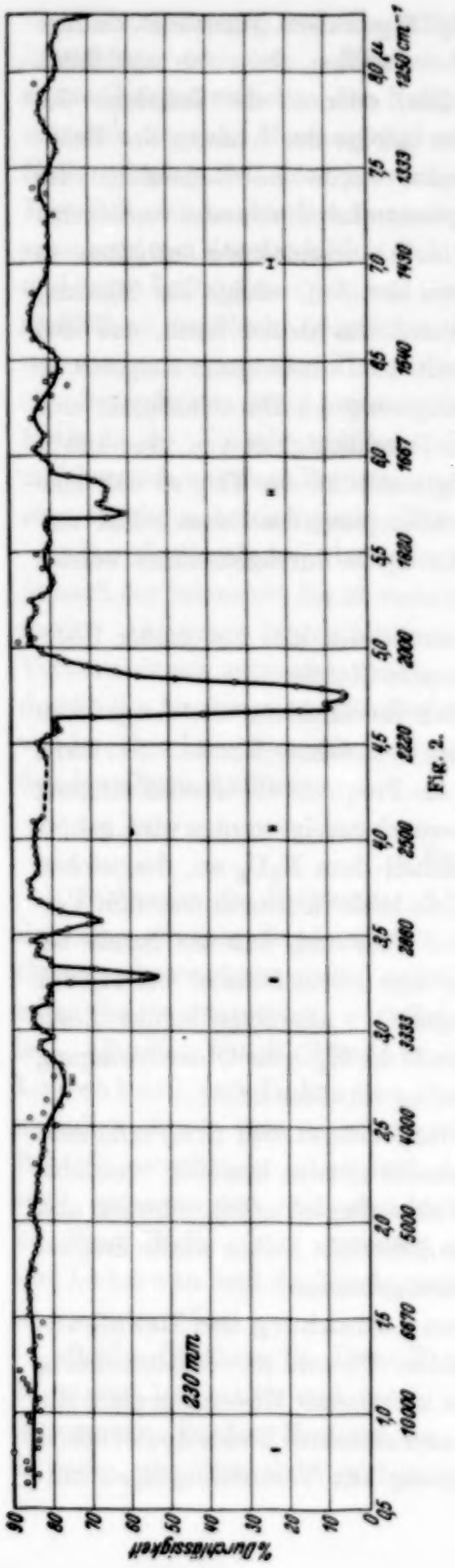


Fig. 2.

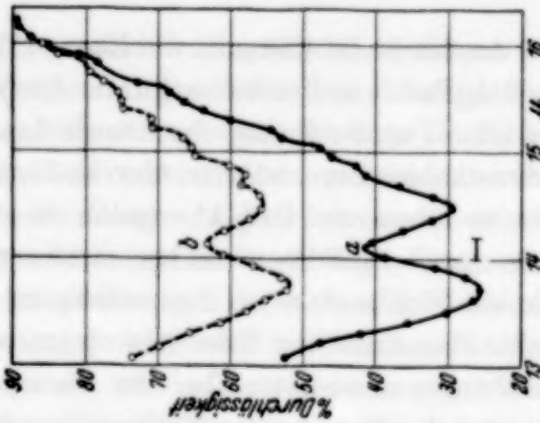


Fig. 4.

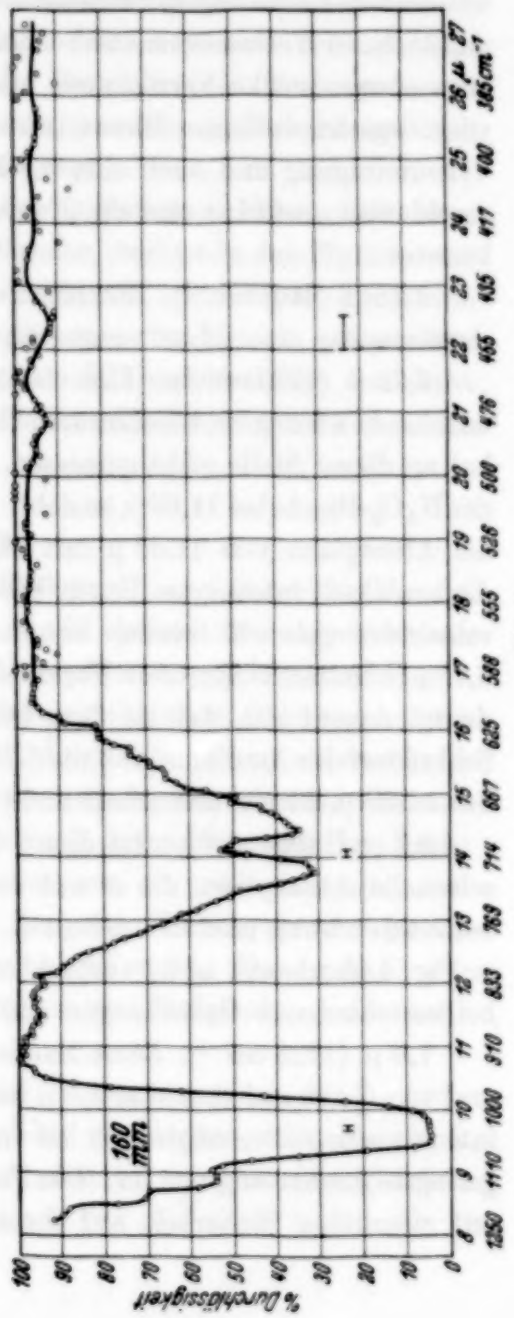


Fig. 3

wenn die übrigen Banden mit hinreichender Intensität vorhanden sind und ihrerseits die genügende Konzentration des absorbierenden Gases verbürgen. Um endlich die Art der Verunreinigung festzustellen, wurden zu 180 mm Ozon 1,7 mm NO_2 beigemischt. In der Tat trat nunmehr eine Absorption von 50% bei 7,6 μ ein! Hierdurch ist gezeigt, daß diese Bande, die in den meisten Arbeiten als Grundfrequenz des Ozons angesprochen wird, nicht dem Ozon, sondern dem N_2O_5 angehört.

9,65 μ (1037 cm^{-1}). Hier hat das Ozon in Übereinstimmung mit sämtlichen Autoren seine stärkste Absorption (Fig. 3). Diese Bande ist als eine der Grundfrequenzen des Ozons anzusehen. Leider reichte die Auflösung des Prismenspektrometers nicht aus, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob es sich um eine Doppelbande handelt oder nicht. Jedoch sei für die Feinauflösung auf die Arbeit von Gerhard (l. c.) verwiesen, sowohl was die Bande bei 9,65 μ als auch bei 4,75 μ anbelangt.

11,38 μ (880 cm^{-1}). Sämtliche Messungen zeigten in diesem Bereich nicht die geringste Absorption. Da bereits Gerhard vermutete, daß es sich hier um eine Verunreinigung durch Stickoxyde handele, wurde eine künstliche Verunreinigung durch 1,7 mm NO_2 herbeigeführt. Die Bande trat nunmehr deutlich in die Erscheinung. Sie gehört also nicht dem Ozon, sondern dem N_2O_5 an.

14,1 μ (710 cm^{-1}). Fig. 3 zeigt diese neue Bande. Sie besitzt zwei ausgeprägte Minima bei 13,8 und 14,4 μ. Da das Minimum bei 14,4 μ den Verdacht nahelegt, daß es nicht reell, sondern nur durch Kohlensäureabsorption vorgetäuscht sein könnte, die fast an der gleichen Stelle liegt, wurde in zweifacher Hinsicht geprüft. Es wurden die beiden Minima an möglichst frischem Ozon aufgenommen (Fig. 4, Kurve *a*). Nach mehrtägigem Zerfall des Ozons wurden die beiden Minima erneut aufgenommen (Kurve *b*) und miteinander verglichen. Hätte das langwellige Minimum der Kohlensäure, das kurzwellige dem Ozon angehört, so hätten sich ihre relativen Intensitäten nach dem Ozonzerfall wesentlich gegeneinander verschieben müssen. Dies ist jedoch, wie die Figur zeigt, nicht im geringsten der Fall, sondern die Durchlässigkeit an beiden Stellen ist im gleichen Verhältnis gestiegen. Dieses Verhalten zeigt, daß beide Minima dem Ozon angehören. Um den Einfluß der Zimmerkohlensäure auszuschalten, wurde wieder, wie oben geschildert, die Meßreihenfolge vertauscht. Endlich wurde die ganze Bande auf ihren Ursprung aus Verunreinigungen durch das am meisten in Frage kommende N_2O_5 geprüft, indem wieder NO_2 zugesetzt wurde. Auch nach dem Zusatz zeigte sie keinerlei wesentliche Veränderungen, weder in Intensität noch Aussehen.

In dem Bereich längerer Wellen fand sich keine Stelle selektiver Absorption mehr, im besonderen nicht bei 18,9 μ (528 cm^{-1}) und bei 22,7 μ (440 cm^{-1}), wo von Gerhard bzw. Badger und Bonner (l. c.) Grundschwingungen angenommen werden. Oberhalb von 22 μ etwa beginnen die Meßpunkte etwas zu streuen wegen der sehr geringen Intensität und der Absorption des KBr, die dort schon anfängt, sich deutlich bemerkbar zu machen. Bei noch längeren Wellen wurde nicht mehr gemessen, da einmal keine Prismen- und Fenstersubstanz mehr zur Verfügung stand, und zweitens eine Eigenfrequenz bei noch längeren Wellen höchst unwahrscheinlich ist, wie die folgende Diskussion zeigen wird.

Diskussion. Nach dem experimentellen Befund kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die beiden intensiven Banden bei 14,1 und 9,65 μ Grundschwingungen sind. In der Tat gelingt es, alle anderen Banden als Ober- und Kombinationsschwingungen dieser beiden Banden darzustellen:

	μ beob.	cm^{-1} beob.	cm^{-1} ber.	
ν'	14,1	710	—	
ν''	9,65	1037	—	(I)
$\nu' + \nu''$	5,75	1740	1747	
$2\,\nu''$	4,75	2105	2074	
$\nu' + 2\,\nu''$	3,57	2800	2784	
$3\,\nu''$	3,28	3050	3111	

Da es, wie wir im folgenden sehen werden, kein befriedigendes Modell mit nur zwei aktiven Grundschwingungen gibt, ist man gezwungen, eine dritte Grundschwingung anzunehmen. Es liegt die Annahme nahe, daß dies die nächst intensivste Bande, nämlich die 4,75 μ-Bande ist und daß diese nur zufällig nahezu die doppelte Frequenz besitzt wie die Bande bei 9,65μ. Hierfür spricht auch das Intensitätsverhältnis beider Banden, das von der Größenordnung 1 : 2 zu sein scheint, was für Ober- und Grundschwingung recht unwahrscheinlich ist.

In diesem Falle würde sich folgendes Schema ergeben:

	μ beob.	cm^{-1} beob.	cm^{-1} ber.	
ν'	14,1	710	—	
ν''	9,65	1037	—	(II)
$\nu' + \nu''$	5,75	1740	1747	
ν'''	4,75	2105	—	
$\nu' + \nu'''$	3,57	2800	2815	
$\nu'' + \nu'''$	3,28	3050	3142	

Für die Auffassung der 14,1 μ-Bande als Doppelbande spricht, daß das aus dem Abstand der Minima berechnete mittlere Trägheitsmoment einen

Wert von $49 \cdot 10^{-40}$ cm² g ergibt, der gut mit den von Benedict angegebenen Werten übereinstimmt. Trotzdem muß man auch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die Bande bei 14,1 μ nicht eine Doppelbande ist, sondern aus zwei nahe beieinander liegenden Banden (bei 14,4 und 13,8 μ) besteht. Auch die durch Kombination mit dieser Bande entstehende Bande bei 5,7 μ läßt sich in zwei Banden zerlegen. Die Deutung des Spektrums würde dann folgendermaßen aussehen:

(III)

	μ beob.	cm⁻¹ beob.	cm⁻¹ ber.
ν'	14,4	695	—
ν''	13,8	725	—
ν'''	9,65	1037	—
$\nu' + \nu'''$	5,8	1724	1732
$\nu'' + \nu'''$	5,7	1755	1762
$2\,\nu'''$	4,75	2105	2074
$\nu' + 2\,\nu'''$	3,57	2800	2769
$\nu'' + 2\,\nu'''$			2799
$3\,\nu'''$	3,28	3050	3111

Es ergibt sich in allen drei Fällen ein wesentlich anderes Schema der Grund- und Kombinationsfrequenzen als auf Grund der früheren Messungen. Die Diskussion über die Gestalt des Ozonmoleküls, die von Gerhard (l. c.), von Badger und Bonner (l. c.) und von Benedict (l. c.) durchgeführt wurde, muß daher von neuem in Angriff genommen werden.

Außer den Ultrarotmessungen müssen noch die Ergebnisse der Messungen im sichtbaren und ultravioletten Bandenspektrum herangezogen werden[1]). Aus diesen Messungen wird auf Eigenfrequenzen bei 435 cm⁻¹ und in der Gegend von 300 cm⁻¹ geschlossen. Die Ultrarotmessungen zeigen, daß außer den angegebenen Eigenfrequenzen bis 27 μ, entsprechend 370 cm⁻¹, aktive Frequenzen jedenfalls nicht vorhanden sind. Ferner ergibt die Diskussion der Ultrarotmessungen keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Eigenschwingungen so niedriger Frequenz. Die Untersuchung über den Raman-Effekt an gelöstem Ozon von Sutherland und Gerhard[2]) hat eine Andeutung einer Schwingungsfrequenz von 1280 cm⁻¹ ergeben. Diese stimmt mit keiner sonst bekannten Frequenz überein. Ferner ist die mittlere Molwärme des Ozons in dem Intervall 300 bis 476° abs. von Lewis und v. Elbe[3]) zu 10,94 cal bestimmt worden. Da es jedoch unbekannt ist, ob nicht schon bei diesen Temperaturen Elektronenzustände des Moleküls

[1]) Vgl. O. R. Wulf, O. R. Wulf u. H. Melvin und A. Jakowlewa u. V. Kondratjew, l. c. — [2]) G. B. B. M. Sutherland u. S. L. Gerhard, Nature **130**, 241, 1932. — [3]) B. Lewis u. G. v. Elbe, Journ. chem. Phys. **2**, 294, 1934.

angeregt werden, ist ein sicherer Schluß auf die Kernschwingungsenergie des Moleküls aus der Molwärme nicht möglich.

Wir betrachten im folgenden systematisch alle Möglichkeiten für die Gestalt des Moleküls:

1. Geradliniges Molekül. Es sind die beiden Fälle des symmetrischen und des unsymmetrischen Moleküls zu unterscheiden. Im symmetrischen Falle besitzt das Molekül zwei „Valenzschwingungen", eine inaktive symmetrische und eine aktive antisymmetrische, außerdem eine aktive entartete „Deformations- oder Biegungsschwingung". Es käme also nur das Schema I mit seinen zwei aktiven Grundschwingungen in Betracht. Die in diesem Fall gültigen Auswahlregeln schließen aber diese Deutung aus. Es dürfte nämlich keine Bande, die durch Kombination zweier aktiver Banden entsteht, selbst aktiv sein[1]). Weder $\nu' + \nu''$ noch $2\,\nu''$ dürften also auftreten.

Für das gestreckte unsymmetrische Molekül gelten diese Auswahlregeln nicht, und es sind beide Valenzschwingungen aktiv, also drei Grundschwingungen zu erwarten, von denen eine als Biegungsschwingung wesentlich langwelliger sein müßte als die beiden anderen. Man müßte also hier das Schema II zugrunde legen und die 14 μ-Bande als Biegungsschwingung ansehen. Diese Deutung ist aber unwahrscheinlich, und zwar wegen der Struktur der Banden. Einzelne Banden, bei denen das elektrische Moment senkrecht zur Molekülachse schwingt, insbesondere die Deformationsschwingung, müßten ausgeprägte Nullzweige haben, wie z. B. beim N_2O-Spektrum, was offensichtlich nicht der Fall ist. Auch müßten die Banden wie bei einem zweiatomigen Molekül aus äquidistanten Linien bestehen. Die Messungen von Gerhard geben zwar leider keine vollständige Auflösung der Banden, sind mit einer solchen Annahme aber wohl nicht zu vereinbaren.

2. Dreiecksgestalt des Moleküls. Hier wird man zunächst ein gleichseitiges Dreieck annehmen, das ja überhaupt bei gleichen Atomen amnächsten liegt. Bei einem solchen fallen von den drei Grundschwingungen eines dreiatomigen nichtlinearen Moleküls zwei zusammen, während die dritte, bei der sich die drei Atome in gleicher Phase aut den Winkelhalbierenden bewegen, nebst ihren Oberschwingungen inaktiv sein und die $\sqrt{2}$-fache Frequenz besitzen muß. Es bleibt also nur *eine* aktive Grundschwingung, im Widerspruch zur Erfahrung, die mindestens zwei ergibt. Will man aber eine dieser beiden Banden nicht als Grundschwingung, sondern als Kombination mit einer inaktiven Schwingung deuten, so müßte diese inaktive

[1]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

Schwingung kurzwelliger als die aktive sein. Also würde sich die 9,6 μ-Bande oder die 14,1 μ-Bande nur als *Differenzton* ergeben, wobei die inaktive Schwingung bei 5,7 μ liegen müßte. Diese Schwingung ist aber tatsächlich aktiv und steht weder zu 9,6 μ noch zu 14,1 μ im Verhältnis $1 : \sqrt{2}$.

Die nächst einfachste Annahme ist die eines gleichschenkligen Dreiecks. Ein solches besitzt drei voneinander verschiedene aktive Grundschwingungen, so daß wir das Schema II oder III zugrunde legen können. Außerdem hat man die Entscheidung zwischen einem „Valenzkraftsystem" und einem „Zentralkraftsystem" zu treffen.

Wir diskutieren zuerst das Dreiecksmolekül unter Zugrundelegung eines „Valenzkraftsystems". Der Zusammenhang zwischen den Eigenfrequenzen und den Molekülkonstanten ist durch Formeln von Mecke[1]) gegeben. Eine Deutung durch ein Valenzkraftsystem ist nur möglich, wenn außer den beiden Valenzschwingungen $\nu(\sigma)$ und $\nu(\pi)$ eine Deformationsschwingung δ mit einer wesentlich geringeren Frequenz existiert (vgl. Fig. 5). Daher kommt nur das Schema II in Betracht. Die Rechnung ergibt reelle und annehmbare Werte für die Kraftkonstanten nur dann, wenn man den halben Winkel an der Spitze $\geqq 82^0$ annimmt. Man kommt dann also zu einem fast gestreckten Modell.

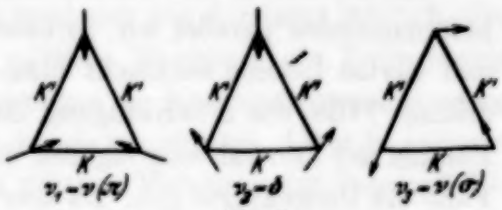


Fig. 5.

Der Schwingung $\nu(\sigma)$ entspricht die 4,75 μ-Bande, der Schwingung $\nu(\pi)$ die 9,65 μ-Bande. Diese Lösung ist deshalb wenig befriedigend, weil zu erwarten wäre, daß die $\nu(\pi)$-Schwingung, die beim geradlinigen symmetrischen Modell inaktiv wird, bei der geringen Abweichung von der Geradlinigkeit verhältnismäßig schwach sein müßte. In Wirklichkeit ist sie intensiver als $\nu(\sigma)$ und auch als δ.

Bei der Behandlung eines dreiatomigen Moleküls auf Grund eines Zentralkraftsystems können wir die von Bjerrum und von Dennison[2]) abgeleiteten Formeln benutzen. Mit den Frequenzen des Schema III ergeben sie vier reelle Lösungen. In der folgenden Tabelle ist die Zuordnung der Banden zu den Grundschwingungen ν_1, ν_2, ν_3, der halbe Winkel an der Spitze α und das Verhältnis der Kraftkonstanten K/K' angegeben (vgl. Fig. 5):

---

[1]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 421, 1932. — [2]) N. Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737, 1914; D. M. Dennison, Phil. Mag. **1**, 195, 1926.

ν_1	ν_2	ν_3	α	K/K'
9,65 μ	13,8 μ	14,4 μ	21,5°	0,75
			32,5	1,42
9,65 μ	14,4 μ	13,8 μ	25,25	0,72
			35,5	1,34

Zwei Lösungen entsprechen also spitzwinkligen, zwei stumpfwinkligen Dreiecken. Wenig befriedigend ist, daß in allen vier Fällen für die näher aneinander liegenden Atome die Kraftkonstante kleiner ist als für die entfernteren. Das war auch bei dem von Gerhard vorgeschlagenen Modell der Fall und wird schon von Badger und Bonner als unwahrscheinlich hingestellt.

Bei der ersten und dritten Lösung liegt die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes parallel zur Symmetrielinie des Moleküls, bei der zweiten und vierten Lösung senkrecht dazu. Daraus ergibt sich, daß im ersten und dritten Falle die σ-Schwingung eine Doppelbande, die π-Schwingungen Banden mit Zentralzweig ergeben müssen, während im zweiten und vierten Falle das Umgekehrte gilt. Da aber der Charakter keiner der Banden völlig sicher ist, ist hieraus keine Entscheidung zu gewinnen.

Für das Schema II, bei dem die Bande bei 4,75 μ als Grundschwingung angenommen wird, ergibt sich nur bei *einer* bestimmten Zuordnung der beobachteten Grundschwingung zu den drei Normalschwingungen eine reelle Lösung. Diese Zuordnung ist ν_1 : 4,75 μ, ν_2 : 9,6 μ, ν_3 : 14,1 μ. Die Lösung ergibt ein spitzwinkliges Dreieck, der halbe Winkel an der Spitze ist 19,5°. Daraus folgt für das Verhältnis des mittleren zum kleinsten Hauptträgheitsmoment der Wert 2,68. Er weicht von dem Wert 11, den Benedict aus der Gestalt der Einhüllenden der 9,6 μ-Bande abschätzt, erheblich ab, doch ist diese Schätzung wohl ziemlich unsicher. Sind K und K' die Kraftkonstanten in der aus Fig. 5 ersichtlichen Zuordnung, so ergibt sich

$$K/K' = 5{,}3.$$

Das Atom an der Spitze ist also erheblich schwächer gebunden als die Basisatome untereinander, was mit der leichten Abtrennbarkeit des einen Atoms gut stimmt. Besonders befriedigend an dieser Lösung ist auch, daß im Gegensatz zu der oben diskutierten Lösung hier die entfernteren Atome auch die schwächere Bindung besitzen.

Bei der 4,75 μ-Schwingung hat das Atom an der Spitze nur eine geringe Amplitude. Dementsprechend ist diese Eigenschwingung die schwächste der drei Grundschwingungen. Hiermit hängt es auch zusammen, daß man für die Schwingung der beiden Basisatome allein — ohne das Atom

an der Spitze — eine nur wenig abweichende Wellenlänge, nämlich 4,78 μ bekommt. Diese Schwingung muß, da die Bindung der Basisatome durch das lose gebundene dritte Atom nicht sehr beeinflußt werden kann, von der Größenordnung der Schwingungsfrequenz des Sauerstoffmoleküls sein. In der Tat ergibt sich aus dem Bandenspektrum des Sauerstoffs für den Grundzustand des Moleküls eine Schwingungsfrequenz[1]), der die Wellenlänge 6,3 μ entspricht.

ν_1 und ν_2 sind π-Schwingungen, ν_3 ist eine σ-Schwingung. Da die Symmetrielinie die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes ist, müssen ν_1 und ν_2 einen Zentralzweig besitzen, während ν_3 eine Doppelbande sein muß. Das letztere ist nach unseren Messungen unzweifelhaft richtig. Nach den Messungen von Gerhard besitzt ν_1 offenbar einen Zentralzweig, während ν_3 verschiedene Auffassungen zuläßt. Es erscheint uns durchaus möglich, das von Gerhard bei 9,62 μ gefundene mittlere Maximum als Zentralzweig zu deuten. Ferner ist nach unseren Messungen die Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_3$ (5,7 μ) offenbar eine Doppelbande, wie zu erwarten. Über die anderen Banden läßt sich nichts aussagen. Als mittlere Molwärme im Intervall 300 bis 476° abs. ergibt sich für dieses Modell der Wert 9,8 cal.

Hiernach möchten wir die letzte Lösung für die wahrscheinlichste halten.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Mittel zur Beschaffung der Registriertrommel und der Bromkaliplatten.

Berlin, 1. Physikalisches und physikalisch-chemisches Institut der Universität, im August 1934.

---

[1]) H. A. Stuart, „Molekülstruktur", Tabelle 95.

Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (C_2H_2).

Von **G. Herzberg** und **J. W. T. Spinks** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934.)

Mit Hilfe der neuen Agfa-Infrarot-Platten wird eine C_2H_2-*Bande bei* 1,174 μ photographisch aufgenommen und genau vermessen. Außerdem werden die schon früher untersuchten Banden bei 1,016 und 1,037 μ neu aufgenommen und gemessen. Dabei werden in dem Gebiet 1,04 μ noch zwei weitere, bisher unbekannte *schwache Banden* gefunden, von denen die eine *keinen Intensitätswechsel* zeigt. Die Messungen der drei intensiven Banden sind genau genug, um den bisher noch nicht untersuchten Einfluß der Streckung des Moleküls durch die Rotation genauer zu verfolgen. Außerdem ergeben sich dadurch sehr genaue Werte für die Rotationskonstanten (Trägheitsmoment). — Durch die genaue Bestimmung der Nullinie der 1,174 μ-Bande und die in einer besonderen Arbeit von uns durchgeführte Untersuchung des C_2HD-Spektrums ergibt sich ferner, daß die frühere Einordnung der C_2H_2-Banden von Sutherland und Mecke nicht richtig sein kann. Es wird eine neue Einordnung angegeben, die zum Teil mit der von Lochte-Holtgreven und Eastwood übereinstimmt. Auf Grund derselben werden die anharmonischen Konstanten des C_2H_2 neu abgeleitet. Bei den beiden neuen schwachen Banden bei 1,04 μ sind die Querschwingungen des C_2H_2 beteiligt.

A. Einleitung. Das Absorptionsspektrum des Acetylens ist bekanntlich im photographisch zugänglichen Ultrarot zuerst von Mecke und seinen Mitarbeitern[1]) untersucht worden. Später haben Hedfeld und Lueg[2]) sowie Lochte-Holtgreven und Eastwood[3]) das Spektrum weiter im Ultrarot untersucht. Wir haben nun eine *neue* noch weiter im Ultrarot liegende *Bande bei* 1,174 μ photographieren und genau vermessen können. Außerdem haben wir die beiden *Banden bei* 1,016 und 1,037 μ, die schon von Hedfeld und Lueg gefunden wurden, neu gemessen, da sich zeigte, daß die Hedfeld-Luegschen Messungen für eine genaue Bestimmung der Rotationskonstanten nicht ausreichten. Dabei fanden wir auch noch *zwei neue schwache Banden*, die der starken 1,037 μ-Bande überlagert sind. Ferner war es durch unsere Messungen möglich, sowohl die *Abhängigkeit der Rotationskonstanten B* (bzw. des Träheitsmomentes) *von der Schwingung* als auch den *Einfluß der Zentrifugalkraft auf die Rotationsniveaus* genauer zu verfolgen. Schließlich ergab sich eine *neue Deutung*

---

[1]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151, 1930; W. H. J. Childs u. R. Mecke, ebenda, S. 169; R. Mecke, ebenda, S. 173. — [2]) K. Hedfeld u. P. Lueg, ZS. f. Phys. **77**, 446, 1932. — [3]) W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, ZS. f. Phys. **79**, 450, 1932.

der Schwingungsstruktur des ultraroten C_2H_2*-Spektrums*, die gesicherter als die bisherige zu sein scheint.

B. Die Aufnahmen. Die Aufnahmen erfolgten mit derselben Apparatur wie die der zweiten Oberschwingung von HCl[1]). Das benutzte C_2H_2 wurde einer Stahlflasche mit „Narcylen" der Firma Böhringer und Sohn, Niederingelheim, entnommen[2]). Dieses Narcylen ist das für narkotische Zwecke besonders gereinigte C_2H_2, das für spektroskopische Arbeiten sehr geeignet ist.

Während die meisten Aufnahmen bei 4 m Schichtdicke und 1 Atm. Druck gemacht wurden, wurden einige Aufnahmen der kurzwelligen schon von Hedfeld und Lueg gemessenen Banden auch bei niedrigerem Druck (150 mm) gemacht, da dann, wie sich in einer Untersuchung von H. Verleger und dem einen von uns gezeigt hatte, die Linien wesentlich schärfer sind.

Bei nicht überlagerten Linien von nicht zu kleiner Intensität ist die Genauigkeit im allgemeinen $\pm$ 0,02 cm^{-1}. Daher ist im folgenden, um Aufrundungsfehler zu vermeiden, noch die dritte Stelle nach dem Komma angegeben.

C. Die Rotationsstruktur. In Fig. 1 ist die neu gefundene Bande bei 1,174 μ im Spektrogramm wiedergegeben. Wie die anderen bisher

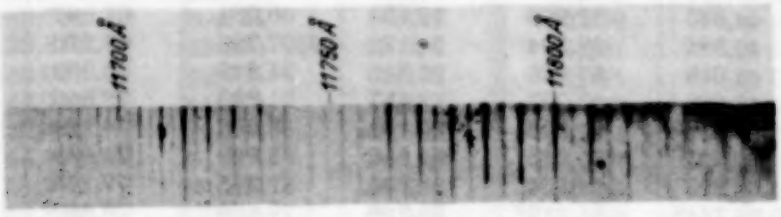


Fig. 1. C_2H_2-Bande bei 1,174 μ.

bekannten C_2H_2-Banden hat sie einen *einfachen P- und R-Zweig mit Intensitätswechsel.* Tabelle 1 enthält die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen der Linien der drei gemessenen Banden[3]). Linien, die durch andere überlagert sind, sind durch ein *ü* gekennzeichnet, solche, die sehr schwach sind, durch ^{0}. Die Genauigkeit dieser Linien ist natürlich wesentlich geringer.

In Tabelle 2 sind die *Kombinationsdifferenzen* $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ für den unteren Zustand zusammengestellt. Die Differenzen, die aus schwachen oder überlagerten Linien gebildet sind, sind eingeklammert. Abgesehen von diesen ist die Übereinstimmung meistens innerhalb $\pm$ 0,04 cm^{-1}. Die fünfte Spalte enthält die Mittelwerte.

---

[1]) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, ZS. f. Phys. **89**, 474, 1934. — [2]) Wir sind der Firma Böhringer u. Sohn für ihr Entgegenkommen bei der Lieferung des Narcylens sehr zu Dank verpflichtet. — [3]) Hedfeld und Lueg (l. c.) geben in ihrer Tabelle der Bandenlinien sowohl die Wellenlängen als auch die Wellenzahlen der beiden Banden 1,016 und 1,037 μ an. Nach ihrer Angabe handelt es sich um λ (Luft) und ν (Vakuum). Tatsächlich ist aber λ (Vakuum) an Stelle von λ (Luft) angegeben.

Tabelle 1. Wellenzahlen (ν_{vac}) der Linien der intensiven Banden bei 1,174, 1,037 und 1,016 μ.

J	Bande 1,174 μ $\nu_0 = 8512{,}10\ cm^{-1}$		Bande 1,037 μ $\nu_0 = 9639{,}82\ cm^{-1}$		Bande 1,016 μ $\nu_0 = 9835{,}13\ cm^{-1}$	
	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$
0	8514,311	—	9642,084	—	9837,524	—
1	16,660	8509,759	44,363	9637,439	39,706	9832,711
2	18,918	07,449	46,630	35,173	41,922	30,563
3	21,156	04,929	48,831	32,635	44,145	27,975
4	23,341	02,472	51,017	30,069	46,300	25,428
5	25,410	8499,975	53,167	27,680	48,428	22,993
6	27,539	97,369	55,240	25,129	50,478	20,459
7	29,585	94,826	57,308	22,543	52,559	17,839
8	31,580	92,223	59,336	20,001	54,604	15,190
9	33,568	89,564	61,294	17,303	56,561	12,581
10	35,523	86,858	63,253	14,630	58,500	09,850
11	37,390	84,132	65,156	11,906	60,377	07,172
12	39,269	81,373	67,060	09,182	62,233	04,385
13	41,097	78,604	68,889	06,364	64,051	01,571
14	42,922	75,740	70,708	03,547	65,816	9798,717
15	44,645	72,900	72,454	00,684	67,587	95,836
16	46,382	69,994	74,172	9597,796	69,270	92,930
17	48,018	67,056	75,845	94,848	70,939	89,950
18	49,622	63,997	77,457	91,863	72,550	87,027
19	51,258	61,043	79,134	88,863	74,128	83,900
20	52,791	57,926[0]	80,656	85,789	75,625	80,841[0]
21	54,293	54,854	82,230	82,745	77,175	77,753
22	55,744[0]	51,719[0]	83,728	79,620	78,650[0]	74,686[0]
23	57,216	48,541	85,167	76,469	80,074	71,300 *ü*
24	58,639[0]	45,340[0]	86,571	73,281	81,478[0]	68,199[0]
25	59,989	42,280[0]	87,962	70,042	82,774[0]	65,027[0]
26	61,338[0]	—	89,292	66,587 *ü*	—	62,360[0]
27	62,664[0]	—	90,618	63,515	85,353[0]	—
28	—	—	91,982	60,248	—	—
29	—	—	93,089	56,805	—	—
30	—	—	—	53,398[0]	—	—
31	—	—	95,374[0]	49,871[0]	—	—

In Fig. 2 sind die Abweichungen der $\Delta_2 F''(J)$-Werte von der Geraden $4{,}7\,(J + {}^1/_2)$ aufgetragen (vgl. Spalte 6 der Tabelle 2). Für den starren Rotator müßte die Kurve eine nahezu durch den Nullpunkt gehende Gerade sein. Tatsächlich ist eine deutliche *Krümmung* zu erkennen, die von der *Unstarrheit des Moleküls* herrührt und in der üblichen Weise durch

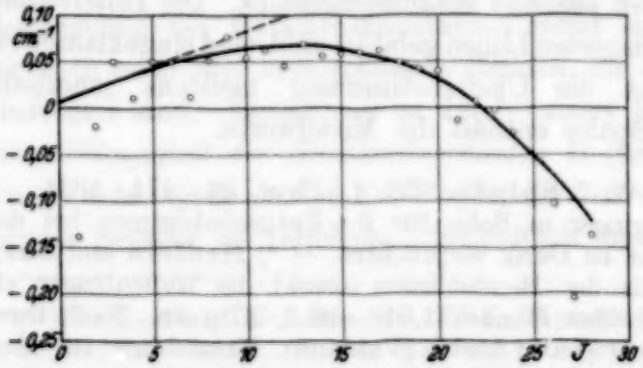


Fig. 2 Abweichungen der $\Delta_2 F''$-Werte vom geradlinigen Verlauf.

ein Glied $-DJ^2(J+1)^2$ in der Formel für die Rotationsenergie berücksichtigt wird. Es ergibt sich aus Fig. 2

$$D = 1{,}83 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 ist mit diesem D-Wert gezeichnet [1]). Die Genauigkeit der früheren Messungen reichte zu einer solchen D-Bestimmung nicht aus.

Tabelle 2.

Kombinationsdifferenzen $\Delta_2F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ für den Grundzustand des C_2H_2.

J	Bande 1,174 μ	Bande 1,037 μ	Bande 1,016 μ	Mittel	Mittel $- 4{,}7(J+{}^1/_2)$
1	6,862	6,911	6,961	6,912	— 0,138
2	11,731	11,728	11,731	11,730	— 0,020
3	16,446	16,561	16,494	16,500	+ 0,050
4	21,181	21,151	21,152	21,161	+ 0,011
5	25,972	25,888	25,841	25,900	+ 0,050
6	30,584	30,624	30,589	30,599	+ 0,049
7	35,316	35,239	35,288	35,261	+ 0,011
8	40,021	40,005	39,978	40,001	+ 0,051
9	44,722	44,706	44,754	44,727	+ 0,077
10	49,436	49,388	49,389	49,404	+ 0,054
11	54,150	54,071	54,115	54,112	+ 0,062
12	58,786	58,792	58,806	58,795	+ 0,045
13	63,529	63,513	63,516	63,519	+ 0,069
14	68,197	68,205	68,215	68,206	+ 0,056
15	72,928	72,912	72,886	72,909	+ 0,059
16	77,589	77,606	77,637	77,611	+ 0,061
17	82,385	82,309	82,243	82,312	+ 0,062
18	86,975	86,982	87,039	86,999	+ 0,049
19	91,696	91,668	91,709	91,691	+ 0,041
20	96,404	96,389	96,375	96,389	+ 0,039
21	(101,072)	101,036	(100,939)	101,036	— 0,014
22	105,752	105,761	(105,875)	105,757	+ 0,007
23	(110,404)	110,447	(110,451)	110,447	— 0,003
24	(114,936)	115,125	(115,047)	115,125	— 0,025
25	—	(119,984)	(119,118)	(119,407)	—
26	—	124,447	—	124,447	— 0,103
27	—	129,044	—	129,044	— 0,206
28	—	133,813	—	133,813	— 0,137
29	—	(138,584)	—	(138,584)	—
30	—	(143,218)	—	(143,218)	—

[1]) Es ist auffällig, daß die beiden ersten Δ_2F''-Werte ($J = 1$ und 2) in Fig. 2 Punkte ergeben, die merklich unter der Abszissenachse liegen, obwohl die drei Werte, aus denen das Mittel gebildet ist, ziemlich gut unter sich übereinstimmen. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß diese Abweichungen reell sind, da in der Nähe der Nullücke bei allen Banden eine Überlagerung durch eine andere schwächere Bande stattfindet, die die Wellenlängen systematisch fälschen kann, insbesondere da die ersten Linien nicht sehr stark sind.

Kürzlich wurde auch bei HCN[1]) eine solche Bestimmung des Einflusses der Zentrifugalkraft durchgeführt. In beiden Fällen ist der aus den Messungen abgeleitete D-Wert größer, als sich nach der für zweiatomige Moleküle gültigen Kratzerschen Formel $D = \frac{4B^3}{\omega^2}$ ergibt, wenn man für ω die kleinste Valenzfrequenz einsetzt (im vorliegenden Falle: $D_{ber.} = 1{,}67 \cdot .10^{-6}$ gegenüber $D_{beob.} = 1{,}83 \cdot 10^{-6}\,cm^{-1}$). Das ist, wie l. c. gezeigt, theoretisch verständlich.

Mit dem obigen D-Wert ist in der bei zweiatomigen Molekülen üblichen Weise aus den $\Delta_2 F''$-Werten die *Rotationskonstante* B_0'' ermittelt worden. Es ergab sich $B_0'' = 1{,}17692\,cm^{-1}$. Die Rotationskonstanten B' für die verschiedenen oberen Zustände wurden nicht aus den entsprechenden Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F'$ ermittelt, sondern, was genauer ist, nach Mecke (l. c.) aus

$$^1/_2\big(R(J) + P(J)\big) = \nu_0 + B' + (B' - B'')\,J(J+1)\ ^2)$$

Die so erhaltenen $(B' - B'')$-Werte sind sehr genau, genauer als der Absolutwert von B'' selbst. Daher sind die in Tabelle 3 zusammengestellten *B-Werte relativ zueinander genauer* (bis auf wenige Einheiten der letzten angegebenen Stelle) *als dem Absolutwert nach.* Insgesamt können die B-Werte noch um bis zu $\pm 0{,}0001$ zu verschieben sein. In Tabelle 3 sind außer den hier neu bestimmten B-Werten auch die von Hedfeld und Mecke (l. c.) errechneten für die oberen Zustände der Banden 13,7 μ, 7,5 μ und 0,789 μ eingetragen, die etwas weniger genau sind[3]).

Tabelle 3. Rotationskonstanten des C_2H_2.

Bande	v_1 v_2 v_3 v_4 v_5	B (cm^{-1})	α (cm^{-1})
	0 0 0 0 0	1,176 92*	
13,7 μ	0 0 0 1 0	1,176 9 nach Hedfeld	
7,5 μ	0 0 0 1 1	1,179 4 und Mecke	$\alpha_4 + \alpha_5 = -0{,}0025$
1,174 μ	1 1 1 0 0	1,158 16*	$\alpha_1 = 0{,}00617$
1,037 μ	0 0 3 0 0	1,158 55*	$\alpha_3 = 0{,}00613$
1,034 μ	1 1 1 0 2	1,164 4	$\alpha_5 = -0{,}0031$
1,016 μ	0 2 1 0 0	1,157 86*	$\alpha_2 = 0{,}00647$
0,789 μ	0 1 3 0 0	1,151 7 nach Hedfeld und Mecke	
		$D = 1{,}83\ 10^{-6}\,cm^{-1}$	

[1]) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, im Erscheinen. — [2]) Die weiteren Glieder würden $-(D' - D'')\,J^2(J+1)^2 - 4D'(3J^2 + 3J + 1)$ lauten. Da die D-Werte für die verschiedenen Schwingungsniveaus sich nicht merklich unterscheiden können, spielt diese Korrektion hier bei der Berechnung der $(B' - B'')$ keine Rolle. — [3]) Dabei wurde der von uns abgeleitete B_0''-Wert zugrunde gelegt und nur die Hedfeld-Meckeschen $(B' - B'')$-Werte benutzt.

Schon Hedfeld und Lueg fanden, daß besonders bei der 1,037 μ-Bande an den Enden der Zweige die Struktur der Banden unregelmäßig zu werden scheint. Tatsächlich zeigt sich, daß an beiden Seiten sich über die Ausläufer der 1,037 μ-Bande *je ein Zweig einer anderen, viel schwächeren Bande* mit anderen Abständen überlagert. Diese Zweige sind in Tabelle 4 angegeben[1]). Beide Zweige waren bei genauer Betrachtung im Mikroskop ohne weiteres herauszufinden. Sie sind allerdings wesentlich schwächer als die der Hauptbande. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß der langwellige Zweig *keinen* Intensitätswechsel zeigt, während der kurzwelligere ihn wohl zeigt. Schon daraus folgt, daß die beiden Zweige nicht etwa derselben Bande angehören. Es handelt sich also um *zwei verschiedene neue* C_2H_2-*Banden*, und zwar ist in einem Falle (langwelligere Bande) nur der *P*-Zweig, im anderen Falle nur der *R*-Zweig gemessen. Daß die anderen Zweige nicht beobachtet sind, kann darin begründet sein, daß an der Stelle, wo sie zu erwarten sind, die sehr intensiven und daher ziemlich breiten Linien der Hauptbande liegen, wodurch schwache zwischenliegende Linien leicht verdeckt werden. An einzelnen Stellen, insbesondere im Gebiet der Nullücke der Hauptbande, treten im übrigen tatsächlich verschiedene nicht zur Hauptbande gehörige Linien auf, die wahrscheinlich diesen Zweigen angehören.

Tabelle 4.
Wellenzahlen (ν_{vac}) der Linien der schwachen Banden bei 1,034 und 1,041 μ.

J	Bande 1,034 μ $\nu_0 = 9667{,}9\ cm^{-1}$	Bande 1,041 μ $\nu_0 = 9602{,}6\ cm^{-1}$
	$R(J)$	$P(J)$
4	9679,13 (5) ü	9593,04 (00)
5	81,55 (0,5)	90,60 (0)
6	83,73 (1,5) ü	88,00 (0)
7	85,85 (1)	85,42 (1)
8	87.96 (3) ü	82,75 (4) ü
9	90,01 (1)	80,10 (1)
10	91,98 (0,5) ü	77,41 (1)
11	94,12 (1,5)	74,71 (1)
12	96,18 (0)	71,95 (1)
13	98,05 (1,5)	69,16 (0,5)
14	9700,12 (0)	66,59 (1) ü
15	9702,02 (1)	9563,52 (2) ü
16	03,86 (0)	60,68 (0,5)
17	05,83 (0,5)	57,69 (0,5)
18	—	54,72 (0,5)
19	09,52 (0,5)	51,71 (0)
20	—	48,76 (0)
21	13,31 (0)	45,60 (0)
22	—	42,85 (0)
23	17,02 (00)	39,47 (0)
24	—	36,09 (00)
25	—	32,87 (00)

Unter der wohl sicherlich zutreffenden Annahme, daß der *B*-Wert des unteren Zustandes dieser beiden schwachen Banden nahezu gleich dem obigen B_0'' sein muß (wenn er nicht überhaupt mit ihm identisch ist), kann man durch Extrapolation der beobachteten Zweige einen *angenäherten Wert für die Nullinien* ν_0 *der Banden* und die *Numerierung* der einzelnen

[1]) Da es sich durchweg um schwache Linien handelt, ist eine Dezimale weniger angegeben als bei den starken Banden.

Linien erhalten, denn es muß der Abstand $\nu_0 - P(1) = 2B_0''$ sein. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 mit eingetragen.

Aus der Tatsache des fehlenden Intensitätswechsels der langwelligeren Bande folgt sofort, daß der *untere Zustand* derselben *nicht der Grundzustand des* C_2H_2 sein kann. Es muß sich vielmehr um ein Analogon zu einem $\Pi - \Pi$-Übergang bei einem zweiatomigen Molekül mit gleichen Kernen handeln, bei dem jede Linie in Wirklichkeit ein enges Dublett aus einer schwachen und einer starken Komponente ist (Λ-Verdopplung). Bei mehratomigen Molekülen kann dies bekanntlich auch im Rotationsschwingungsspektrum auftreten, wenn *im oberen und unteren Zustand eine Querschwingung angeregt* ist, denn dann tritt ja im allgemeinen ein *Drehimpuls der Schwingung um die Kernverbindungslinie* auf, der für die Bandenstruktur zu genau analogen Erscheinungen führt wie ein Elektronendrehimpuls bei Elektronenbandenspektren. Bei solchen Übergängen ist nun ein *schwacher Q-Zweig* zu erwarten. Tatsächlich liegt an der für ν_0 extrapolierten Stelle eine schwache Linie, die allerdings nicht unter dem Mikroskop gemessen werden konnte.

Übrigens haben schon Lochte-Holtgreven und Eastwood versucht, eine in der Nähe der Nullinie der Hauptbande auftretende, schwache Linie, die wir ebenfalls fanden, als Q-Zweig einer Bande von demselben Typus wie oben zu deuten. Jedoch ist der zugehörige P- und R-Zweig nicht beobachtet, obwohl sie von den Linien der Hauptbande (insbesondere bei unseren Aufnahmen bei niedrigem Druck) hätten getrennt werden können. Wir möchten es deshalb für wahrscheinlicher halten, daß diese Linie zusammen mit einigen anderen zu dem P- bzw. R-Zweig der beiden neuen, von uns gefundenen schwachen Banden gehört.

Entsprechende schwache Banden, bei denen im oberen und unteren Zustand eine Querschwingung einfach angeregt ist, sollten auch neben den anderen C_2H_2-Banden auftreten. Tatsächlich fanden Hedfeld und Lueg bei allen genügend intensiven Banden ähnliche „Störungen" an den Ausläufern, die sicherlich so zu deuten sind[1]). Leider liegen darüber keine genaueren Messungen vor. Die Intensität sollte bei Zimmertemperatur etwa 10% von der der Hauptbande betragen, was mit den Beobachtungen nicht in Widerspruch ist.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Aufnahmen bei größerer Schichtdicke (11 m), die inzwischen gemacht wurden, zeigen sowohl bei der 1,016 μ wie bei der 0,789 μ-Bande ganz deutlich die Zweige dieser schwachen Banden, die einer Anregung der Querschwingung im oberen und unteren Zustand entsprechen.

Die auf der kurzwelligen Seite der Hauptbande liegende schwache Bande zeigt, wie erwähnt, Intensitätswechsel. Außerdem hat sie, wie die zweite Differenz der Wellenzahlen der Linien zeigt, ein *merklich anderes* $(B' - B'')$ als die Hauptbande (0,0125 gegenüber 0,01838). Dies beides schließt eine ähnliche Deutung wie bei der langwelligeren Bande aus. Sehr wahrscheinlich ist diese Bande als $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\,\nu_5$ zu deuten (vgl. den folgenden Abschnitt). Das ist in Übereinstimmung mit der Struktur der Bande (Intensitätswechsel, kein Q-Zweig) und mit der Tatsache, daß der B-Wert für den oberen Zustand (wiederum aus dem $(B' - B'')$ berechnet, siehe Tabelle 3) merklich größer ist, als für die 1,174 μ-Bande; denn nach Hedfeld und Mecke zeigt die 7,5 μ-Bande, daß die Querschwingungen eine Erhöhung der B-Werte ergeben.

Die *B-Werte eines linearen mehratomigen Moleküls* in einem bestimmten Elektronenzustand müssen sich in erster Näherung darstellen lassen durch

$$B = B_0 - \Sigma\, \alpha_i\, v_i,$$

wobei über sämtliche Schwingungen i zu summieren ist. Aus den vier mit einem * versehenen B'-Werten der Tabelle 3 *läßt sich* α_1, α_2 und α_3 *sehr genau ermitteln*[1]) (vgl. Tabelle 3). Errechnet man damit den B'-Wert für den oberen Zustand der Bande bei 0,7886 μ, so erhält man 1,15202, während 1,1516 beobachtet ist. Die Abweichung ist etwas größer als der mögliche Fehler des angegebenen Wertes[2]). Das kann wohl nur dadurch erklärt werden, daß in dem obigen allgemeinen Ausdruck für B noch kleine quadratische Glieder in v hinzuzufügen sind.

Angenäherte Werte für α_5 *und* $\alpha_4 + \alpha_5$ erhält man aus den B'-Werten der weniger genau gemessenen Banden bei 1,034 und 7,5 μ. Sie sind ebenfalls in Tabelle 3 eingetragen. Der Wert für α_4, der sich danach ergibt, ist + 0,0006, also von Null nicht sicher zu unterscheiden. In Übereinstimmung damit ist bei der 13,7 μ-Bande (ν_4) eine Konvergenz der Linien nicht gefunden worden ($(B' - B'') = 0$.)

Aus der Rotationskonstanten B_0 ergibt sich nach der Formel

$$I = \frac{27{,}66 \cdot 10^{-40}}{B},$$

das Trägheitsmoment des C_2H_2 im Grundzustand zu:

$$I_0 = 23{,}502 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

[1]) Über die Numerierung der einzelnen Schwingungen siehe Fig. 3 im folgenden Abschnitt. — [2]) Die Abweichung würde bei einer anderen Deutung der einzelnen Banden (z. B. nach Sutherland, siehe weiter unten) wesentlich größer werden.

Die *Rotationskonstante* B_e für den nicht realisierten völlig schwingungslosen Zustand ist

$$B_e = B_0 + \Sigma \alpha_i \cdot {}^1/_2,$$

wobei die entarteten Schwingungen doppelt zu zählen sind. Mit den obigen α-Werten ergibt sich:

$$B_e = 1{,}1838 \text{ cm}^{-1}.$$

Wegen der geringen Genauigkeit von $(\alpha_4 + \alpha_5)$ ist dieser Wert wesentlich weniger genau, als der obige für B_0. Für I_e folgt:

$$I_e = 23{,}365 \cdot 10^{-24} \text{ g cm}^2.$$

Aus dem Trägheitsmoment des C_2H_2 können die *Einzelkernabstände* nicht berechnet werden, denn es liefert nur *eine* Beziehung für die beiden Abstände C—H und C—C. Eine zweite Beziehung und damit eine Bestimmung der Einzelwerte kann man erhalten durch *Untersuchung des* C_2HD-*Spektrums*. Darüber wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

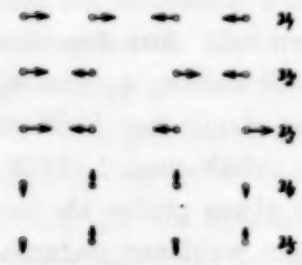


Fig. 3. Normalschwingungen des C_2H_2.

D. Die Schwingungsstruktur. In Fig. 3 sind die *Normalschwingungen des* C_2H_2 mit den Dennisonschen Bezeichnungen veranschaulicht. Die Deutung der verschiedenen beobachteten Banden durch diese Normalschwingungen ist schon vielfach diskutiert worden. Bei den ersten Deutungen von Mecke und Hedfeld und Lueg (l. c.) wurden die *Dennisonschen Auswahlregeln*[1]) nicht beachtet. Diese sind in dem folgenden Schema enthalten, in dem die ersten beiden Zeilen die Bedingungen dafür angeben, daß eine ∥-Bande (kein oder nur schwacher Q-Zweig) auftritt und die beiden nächsten Zeilen, daß eine ⊥-Bande (starker Q-Zweig) auftritt. l ist die Quantenzahl des Drehimpulses der Querschwingungen ν_4 und ν_5 um die Molekülachse.

	Δv_3	Δv_4	Δv_5	$\lvert\Delta l_4\rvert$
∥-Bande	ungerade	gerade	gerade	$= \lvert\Delta l_5\rvert$
∥-Bande	gerade	ungerade	ungerade	$= \lvert\Delta l_5\rvert$
⊥-Bande	gerade	ungerade	gerade	$= \lvert\Delta l_5\rvert \pm 1$
⊥-Bande	ungerade	gerade	ungerade	$= \lvert\Delta l_5\rvert \pm 1$

v_1 und v_2 können sich beliebig ändern.

[1]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

Diese Auswahlregeln *beruhen auf der Symmetrie des* C_2H_2-Moleküls. Sie müssen ebenso streng gelten, wie die entsprechenden bei zweiatomigen Molekülen[1]).

Von Lochte-Holtgreven und Eastwood (l. c.) wurden die Dennisonschen Auswahlregeln bis auf eine nicht sehr wichtige Ausnahme bei ihrer Deutung berücksichtigt. Bei ihnen war jedoch die zahlenmäßige Übereinstimmung der beobachteten Nullinien der Banden mit den abgeleiteten Formeln sehr schlecht. Deshalb wurde von Sutherland[2]) eine neue Deutung gegeben, die wesentlich auf der Annahme beruhte, daß die intensivste im photographischen Ultrarot liegende Bande (1,037 μ) nicht als zweite Oberschwingung der antisymmetrischen Grundschwingung ($3\,\nu_3$) zu deuten ist, sondern als Kombinationsschwingung ($2\,\nu_2 + \nu_3$). Dieselbe Annahme ist übrigens unabhängig auch von Mecke[3]) gelegentlich seiner Wasseranalyse gemacht worden. Sutherland erhielt dadurch eine recht gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Frequenzen. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß jeweils nur sehr wenige Banden *nicht* zur Bestimmung der zahlreichen Schwingungskonstanten herangezogen werden brauchen und zur Kontrolle dienen können.

In erster Näherung sollten sich die *Schwingungsniveaus des* C_2H_2 darstellen lassen durch die Formel[4])

$$G = \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \omega_4 v_4 + \omega_5 v_5 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 + x_{44} v_4^2 + x_{55} v_5^2 + x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 + \cdots + x_{45} v_4 v_5.$$

Die *Bande bei* 1,174 μ, deren ungefähre Lage mit ganz geringer Dispersion (nicht photographisch) von Stansfeld festgestellt wurde[5]), wird von Sutherland und allen früheren Autoren als ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$) gedeutet, was zweifellos die einzige mit den Dennisonschen Auswahlregeln nicht im Widerspruch stehende Möglichkeit ist. Mit Hilfe der von ihm auf Grund seiner Deutung gefundenen Konstanten errechnet Sutherland für die

---

[1]) Das ist tatsächlich sehr streng. Verbotene Übergänge, die diesen Symmetrieauswahlregeln widersprechen, sind bei zweiatomigen Molekülen äußerst schwach (z. B. die atmosphärischen O_2-Banden). Es ist daher z. B. unmöglich, die intensiven C_2H_2-Banden bei 1,54 und 0,789 μ als $2\,\nu_3$ bzw. $4\,\nu_3$ zu deuten, denn die Schwingungseigenfunktionen der Zustände $2\,\nu_3$ und $4\,\nu_3$ sind symmetrisch und daher haben, wie im Grundzustand, die geradzahligen Rotationsniveaus antiparallelen, die ungeradzahligen parallelen Kernspin. Eine Kombination mit dem Grundzustand ist infolgedessen nach der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ unmöglich. — [2]) G. B. B. M. Sutherland, Phys. Rev. **43**, 883, 1933. — [3]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933; vgl. auch Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. **9**, II, 1934. — [4]) Wir benutzen hier $\omega_1, \omega_2 \ldots$ in derselben Bedeutung wie ω_0 bei den zweiatomigen Molekülen zum Unterschied von $\nu_1, \nu_2 \ldots$, die wir als Symbole für die betreffenden Schwingungen betrachten. — [5]) Unveröffentlicht, zitiert bei Hedfeld und Mecke, l. c.

Nullinie dieser Bande 8435 cm^{-1}, während sie tatsächlich jetzt von uns bei 8512,10 cm^{-1} beobachtet wurde. Diese *große Abweichung* von 77 cm^{-1} scheint uns ein *Beweis* dafür zu sein, *daß die Sutherlandsche Deutung nicht richtig sein kann.* Es sind allerdings Abweichungen von einer quadratischen Formel vom obigen Typus zu erwarten, aber sie sollten erst bei den höheren Oberschwingungen eine derartige Größe annehmen können.

Zu diesem an sich wohl schon ausreichenden Argument kommt nun noch ein weiteres sehr wichtiges hinzu[1]): Die *intensivste Bande des* C_2HD im photographischen Ultrarot[2]) liegt nahezu an derselben Stelle, wie die entsprechende C_2H_2-Bande (1,037 μ). Sie hat auch ungefähr die gleiche Intensität. Es kann daher kein Zweifel sein, daß diese Banden sich wirklich einander entsprechen. Da unmöglich *beide* CH-Schwingungen in C_2HD dieselbe Größe haben können wie im C_2H_2, folgt, daß diese intensive Bande auf jeden Fall *als Oberschwingung einer einzigen* CH-*Schwingung* und nicht als Kombinationsschwingung zu deuten ist. Wegen der Dennisonschen Auswahlregeln kommt aber bei C_2H_2 nur $3\,\nu_3$ in Frage, was mit der früheren Deutung von Lochte-Holtgreven und Eastwood übereinstimmt[3]).

Von Sutherland ist als Argument für seine Deutung angeführt worden, daß bei der großen Intensität der 1,04 μ-Bande, wenn man sie als $3\,\nu_3$ deutet, nicht zu verstehen ist, warum $5\,\nu_3$ nicht beobachtet ist. Tatsächlich läßt sich aber die schwache Bande bei 15600 cm^{-1}, die Hedfeld und Lueg gefunden haben, zwanglos als $5\,\nu_3$ deuten[4]). Allerdings ist es notwendig, ein Glied $y_{333}\,v_3^3$ in die obige Formel einzuführen, was jedoch bei der Größe von x_{33} nicht verwunderlich ist. Wir haben bei dieser Deutung für die Grundschwingung ν_3 den Wert 3288 cm^{-1} zugrunde gelegt, der auch von Sutherland benutzt wird[5]).

[1]) Daneben ist noch zu bemerken, daß, wie oben schon erwähnt, nach der Sutherlandschen Deutung die B-Werte einen sehr viel weniger normalen Verlauf zeigen würden, als nach der vorliegenden Deutung. — [2]) G. Herzberg, F. Patat u. J. W. T. Spinks, Nature **133**, 951, 1934. — [3]) In ähnlicher Weise wurde vor kurzem durch Untersuchung des HDO-Spektrums (G. Herzberg u. H. Verleger, Phys. ZS. **35**, 622, 1934) nachgewiesen, daß die analoge Meckesche Deutung der Schwingungsstruktur des H_2O-Spektrums nicht richtig sein kann. — [4]) Daß ihre Intensität sehr gering ist, ist nach den Erfahrungen mit zweiatomigen Molekülen sehr verständlich. — [5]) Mecke (l. c.) hatte früher auf Grund einer Analyse der von Levin und Meyer (Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928) gemessenen Bande ν_3 als Nullinie dieser Grundschwingung 3276,85 cm^{-1} angegeben. Jedoch liegt seine Nullinie vollkommen unsymmetrisch zu den Intensitätsmaxima der beiden Zweige an einer Stelle, an der schon intensive Linien des P-Zweiges zu liegen scheinen. Daher möchten wir, trotzdem die auf Grund seiner Numerierung erhaltenen Kombinationsbeziehungen recht gut mit den für die photographierten Banden übereinstimmen, den Meckeschen Wert für ν_3 nicht annehmen, um so mehr,

Tabelle 5. Einordnung der C_2H_2-Banden.

Beobachtete Frequenz		Nach Lochte-Holtgreven und Eastwood	Nach Sutherland (und Mecke)	Nach Herzberg und Spinks	Berechnete Frequenz	Art der Banden
		ν_5	ν_5	ν_5	618	—
729,3	(*)	ν_4	ν_4	ν_4		U. R. ⊥
1 328,5	(*)	$\nu_4 + \nu_5$	$\nu_4 + \nu_5$	$\nu_4 + \nu_5$		U. R. ∥
1 974	*	ν_1	ν_1	ν_1		Raman-Bd.
2 643		$\nu_2 - \nu_4$	$\nu_2 - \nu_4$	$\nu_2 - \nu_4$	2 642,7	U. R. ⊥
2 670	(*)	$\nu_3 - \nu_5$	?	$\nu_3 - \nu_5$		U. R. ⊥
2 683	(*)	?	$\nu_3 - \nu_5$	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5 - \nu_5$		U. R. ⊥
2 702	(*)	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_4$		U. R. ⊥
3 288	*	ν_3	ν_3	ν_3		U. R. ∥
3 372	*	ν_2	ν_2	ν_2		Raman-Bd.
3 898		$\nu_3 + \nu_5$	$\nu_3 + \nu_5$ / $3\nu_4 + 3\nu_5$	$\nu_3 + \nu_5$	3 893	U. R. ⊥
4 092	(*)	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_2 + \nu_4$		U. R. ⊥
4 690	(*)	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$		U. R. (∥)
5 250		$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3$	5 257	U. R. (∥)
6 500		$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	6 548	U. R. (∥)
8 512,10	*	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$		P. U. R. ∥
9 602,6	(*)	—	—	$3\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$		P. U. R. ∥
9 639,82	*	$3\nu_3$	$2\nu_2 + \nu_3$	$3\nu_3$		P. U. R. ∥
9 667,9	(*)	—	—	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\nu_5$		P. U. R. ∥
9 835,13	*	$2\nu_2 + \nu_3$	$3\nu_3$	$2\nu_2 + \nu_3$		P. U. R. ∥
10 400 [1])		$2\nu_1 + 2\nu_3$	$3\nu_3 + \nu_5$	$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	10 476 $+ 2x_{11}$	P. U. R. ?
11 599,1	*	$\nu_1 + 3\nu_3$	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + 3\nu_3$		P. U. R. ∥
11 782,8		$3\nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + 3\nu_3$	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	11 794,4	P. U. R. ∥
12 564		—	—	$\nu_1 + 3\nu_3 + 2\nu_5$? / $\nu_2 + 3\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$	(12 708,2) / (12 636,9)	P. U. R. ∥
12 675,61	*	$\nu_2 + 3\nu_3$	$3\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + 3\nu_3$		P. U. R. ∥
15 600,0	*	$2\nu_2 + 3\nu_3$	$4\nu_2 + \nu_3$	$5\nu_3$		P. U. R. ∥
18 430,2		$3\nu_2 + 3\nu_3$	$5\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + 5\nu_3$	18 411,7	P. U. R. ∥

P. U. R. bedeutet Bande im photographischen Ultrarot, U. R. im weiten Ultrarot.

Ausgehend von der Deutung der 1,04 μ-Bande als $3\nu_3$ haben wir nun *auch die übrigen Banden neu eingeordnet*, zum Teil in Übereinstimmung mit Lochte-Holtgreven und Eastwood. Die erhaltene Einordnung ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Die früheren Einordnungen der genannten Autoren sind zum Vergleich ebenfalls mit aufgeführt. Für die im weiteren Ultrarot liegenden Banden wurde im wesentlichen die Einordnung von Lochte-Holtgreven und Eastwood, die sich nur wenig von der von

als er zu gewissen Schwierigkeiten bei der Deutung der Schwingungsstruktur führen würde. Es scheint, als ob eine Überlagerung der ν_3-Bande durch eine andere Bande stattfindet, die die Wellenzahlen systematisch fälscht.

[1]) Nur sehr ungenau bekannt. *Anmerkung bei der Korrektur.* Im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik (l. c.) wird von Mecke angegeben, daß diese Bande nach neuen Aufnahmen eine ⊥-Bande sei. Wenn sich das bestätigen sollte, wäre sie vielleicht als $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 3\nu_5$ zu deuten.

Sutherland unterscheidet, übernommen. Die mit einem * versehenen Banden dienten zur *Berechnung der anharmonischen Konstanten* für die Valenzschwingungen, die mit einem (*) versehenen zur Berechnung der anharmonischen Konstanten der Querschwingungen. Letztere sind wesentlich ungenauer. Die erhaltenen Konstanten sind: $\omega_1 + x_{11} = 1974$; $\omega_2 = 3358{,}4$; $\omega_3 = 3318{,}4$; $\omega_4 + x_{44} = 729{,}3$; $\omega_5 = 644{,}3$; $x_{22} = +13{,}6$; $x_{33} = -28{,}1$; $y_{333} = -2{,}3$; $x_{55} = -26{,}3$; $x_{12} = -4{,}9$; $x_{13} = -4{,}9$; $x_{23} = -112{,}1$; $x_{14} = -1{,}3$; $x_{15} = -0{,}2$; $x_{24} = -9{,}3$; $x_{25} = -1{,}2$; $x_{34} = ?$; $x_{35} = -12{,}4$; $x_{45} = -18{,}8$.

Allgemein spricht zunächst einmal für die vorliegende Einordnung, daß die Konstanten x_{ik} in einer plausiblen Größe herauskommen. Außerdem kann mit Hilfe der angegebenen Konstanten die Lage einiger nicht benutzter Banden berechnet werden (siehe die vorletzte Spalte der Tabelle 5), was zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den beobachteten Werten führt[1]). Eine große Genauigkeit ist allerdings nicht zu erwarten, da die Messungen im weiteren Ultrarot und die Raman-Messungen, die bei der Konstantenberechnung benutzt sind, nicht sehr genau sind. Die wohl sicher reelle Abweichung der beiden im photographierbaren Bereich liegenden Banden $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ und $\nu_2 + 5\nu_3$ sind wahrscheinlich auf die Vernachlässigung kubischer Glieder in der obigen Formel zurückzuführen, was sich ja gerade bei den höheren Oberschwingungen bemerkbar machen muß.

Wie oben schon erwähnt, muß wegen des fehlenden Intensitätswechsels bei der neuen schwachen Bande bei 1,041 μ sowohl im oberen wie im unteren Zustand eine Querschwingung (höchstwahrscheinlich ν_5, siehe Tabelle 5) einfach angeregt sein, während sich die Schwingung ν_3 um drei Quanten ändert. Die Verschiebung der Nullinie (des Q-Zweiges) gegenüber der $(3\nu_3)$-Bande rührt her von der Konstanten x_{35}, für die sich auf diese Weise eine durchaus plausible Größe ergibt (siehe oben).

Analog zu dieser Bande sollten natürlich auch solche Banden schwach auftreten, bei denen im unteren und oberen Zustand die Schwingung ν_4 oder sogar $(\nu_4 + \nu_5)$ und $2\nu_5$ angeregt sind. Doch dürfte wohl nur die erstgenannte noch einer Beobachtung zugänglich sein. Immerhin ist sie wegen des Boltzmann-Faktors schon nur etwa halb so intensiv wie die 1,041 μ-Bande zu erwarten und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß sie der Beobachtung entgangen ist. Daß der Q-Zweig dieser Bande mit der Linie, die in der Nähe der Nullücke

[1]) Die ziemlich große Abweichung der $\nu_2 + \nu_3$-Bande dürfte wohl auf der ungenauen Messung dieser Bande beruhen. Sie ist nämlich, ebenso wie die $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$-Bande von Stansfeld (l. c.), nur mit sehr geringer Dispersion beobachtet worden. Bei der letzteren Bande ist die Abweichung vom oben erhaltenen genauen Wert auch sehr groß, nämlich 62 cm^{-1}, und liegt in derselben Richtung wie die Abweichung der $\nu_2 + \nu_3$-Bande vom berechneten Wert.

der Hauptbande auftritt, identisch ist (siehe oben), ist nicht sehr wahrscheinlich, da diese Linie intensiver ist als der Q-Zweig der 1,041 μ-Bande, und außerdem wegen der sehr geringen Verschiebung. Durch Untersuchung des Absorptionsspektrums bei höherer Temperatur, die im Darmstädter Institut geplant ist, sollte es jedoch möglich sein, auch diese zweite Bande zu erhalten und gleichzeitig die erste zu vervollständigen.

Die neu gefundene schwache Bande bei 1,034 μ läßt sich zwanglos deuten als $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\nu_5$. Es ergibt sich daraus jedenfalls ein plausibler Wert für x_{55}. Damit in Übereinstimmung ist auch die Tatsache, daß für diese Bande $(B' - B'')$ wesentlich kleiner ist als für die $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$-Bande (siehe oben).

Schwieriger zu deuten ist die von Hedfeld und Mecke bei 0,7956 μ (12564 cm^{-1}) beobachtete sehr schwache Bande. Es ist von den genannten Autoren nicht explizite angegeben, ob die Bande Intensitätswechsel zeigt. Sollte das nicht der Fall sein, so könnte sie eventuell das Analogon zu der Bande bei 1,041 μ sein[1]). Für den Fall, daß Intensitätswechsel vorhanden ist, kommt vielleicht $(3\nu_3 + \nu_1 + 2\nu_5)$ in Frage. In beiden Fällen stimmt die mit den obigen Konstanten berechnete Frequenz (in Tabelle 5 in Klammern hinzugefügt) mit dem beobachteten Wert sehr schlecht überein. Für eine einwandfreie Deutung müssen neue Messungen und eine Untersuchung bei höherer Temperatur abgewartet werden[2]).

Zur Prüfung der obigen neuen Deutung des C_2H_2-Spektrums und zur genaueren Berechnung der Schwingungskonstanten wäre eine Neuuntersuchung im weiteren Ultrarot besonders wichtig. Wir glauben jedoch, daß die vorliegende, gegenüber den früheren etwas abgeänderte Einordnung nunmehr in den Hauptzügen die richtige Deutung des C_2H_2-Spektrums darstellt.

Der „Agfa" (Filmfabrik Wolfen) danken wir wiederum aufrichtig für die liebenswürdige Überlassung ihrer schönen neuen Platten. Ferner möchten wir der Helmholtz-Gesellschaft und der Ernst Ludwigs-Hochschul-Gesellschaft, Darmstadt, für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank sagen. Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Rau für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein freundliches Interesse herzlich zu danken.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Unsere neuen Aufnahmen bei größerer Schichtdicke (vgl. Anm. 1, S. 392) sprechen sehr für diese Deutung. Die Nullinie dieser Bande scheint wesentlich kurzwelliger zu liegen als von Hedfeld und Mecke angenommen wurde, so daß die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert erheblich besser wird. — [2]) Auffällig ist, daß die Bande von Hedfeld und Lueg nicht beobachtet wurde. Sie wird auch weder von Mecke selbst in seinen späteren Arbeiten noch von den anderen Bearbeitern des C_2H_2-Spektrums erwähnt.

Über die Natur der metallischen Bindung.

Von **Hans Bomke** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934.)

Eine kritische Betrachtung der verschiedenen Eigenschaften des metallischen Zustandes ergibt, daß die zwischen den Atomen eines festen oder flüssigen Metalls wirksamen Bindungskräfte rein elektrostatischer Natur sind. Der Zusammenhalt der Metallkristalle erklärt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit der gleichförmig über dieses Gitter verteilten Ladungswolke der Metallelektronen. Es erweist sich zugleich, daß bei dieser Elektronenverteilung die Gitterenergie ihren maximalen Wert hat. Auf Grund dieser Überlegung und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die freien Leitungselektronen eines Metalls im Sinne der Fermi-Statistik entartet sind, ergibt sich eine Beziehung zwischen Gitterenergie und Verdampfungswärme des festen Metalls und der Ionisationsspannung der freien Atome, die in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist. Als Exponent der Abstoßungskräfte zwischen den Metallatomen ergibt sich der Wert 3. Aus den erhaltenen Ergebnissen werden verschiedene Folgerungen gezogen. Im besonderen wird daraus eine einfache Formel zur Berechnung der Austrittsarbeit ψ für positive Metallionen gewonnen. Die bereits anläßlich früherer Untersuchungen vorgenommene Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen erweist sich auch für die vorstehende Untersuchung von Bedeutung.

Es ist bereits seit langem vermutet worden, daß die für den metallischen Zustand charakteristischen Bindungskräfte elektrostatischer Natur sind und auf der Coulombschen Wechselwirkung der Metallionen beruhen. Andererseits ist auf Grund der Erfahrungstatsache, daß die Metalle im allgemeinen in Koordinationsgittern kristallisieren, verschiedentlich vermutet worden, daß die metallische Bindung eine Art der nichtlokalisierten homöopolaren Valenzbetätigung darstellt. Andere Autoren wieder hatten versucht, auf Grund rein phänomenologischer Betrachtungen die verschiedenen Eigenschaften des metallischen Zustandes untereinander in Beziehung zu setzen, ohne über das Wesen der wirksamen Kräfte Voraussetzungen zu machen[1]).

F. Haber[2]) hat als erster die metallische Bindung als elektrostatische Erscheinung zu deuten versucht, indem er analog dem Gitter der positiven Metallionen auch für die Metallelektronen eine Anordnung in einem ruhenden Gitter annahm, so daß auf die Metalle die Bornschen Rechnungen für heteropolare Salze vom NaCl-Typ übertragen werden konnten. Im wesentlichen ähnliche Überlegungen hat J. J. Thomson[3]) angestellt und im

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 257, 1912. — [2]) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990. — [3]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **43**, 721, 1922; **44**, 657, 1922.

besonderen untersucht, in welchen möglichen Gitterlagen derartige ruhende Elektronenanordnungen im Gleichgewicht sein können. Die Experimentaluntersuchungen haben in der Folgezeit ergeben, daß die Annahme einer Gitteranordnung der Metallelektronen nicht zutrifft, doch muß es bemerkenswert erscheinen, daß die Haber-Thomsonsche heteropolare Theorie der metallischen Bindung bereits eine ziemlich gute Darstellung der an den verschiedenen Metallen beobachteten Kompressibilitäten ergab, wofern für den Exponenten der Abstoßungskräfte empirisch der Wert 3 angesetzt wurde.

Wesentlich andere Vorstellungen über die Natur des metallischen Zustandes sind von J. I. Frenkel[1]) entwickelt worden, nach dessen Auffassung die im Metall wirksamen Kräfte mehr unter dem Gesichtspunkt einer homöopolaren Bindung zu betrachten wären. J. S. Slater[2]) hat sodann auf wellenmechanischer Grundlage Betrachtungen angestellt, nach denen für die metallische Bindung außer Coulombschen Wechselwirkungen auch beträchtliche quantenmechanische (homöopolare) Austauschkräfte maßgeblich sein sollen. Mehr als allgemeine qualitative Angaben liegen jedoch hierüber wegen der schwierigen mathematischen Rechnungen bisher nicht vor. Interessant ist, daß nach diesen Vorstellungen von Slater nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Metallelektronen als Leitungselektronen in Erscheinung treten soll.

Wie bereits erwähnt, konnte die Haber-Thomsonsche elektrostatische Theorie der Metalle schon eine relativ gute Darstellung der beobachteten Kompressibilitäten geben. J. J. Thomson[3]) hat sodann bewiesen, daß aus jenen Vorstellungen, unabhängig von der Anordnung der Elektronen in einem bestimmten Gitter, ein Zusammenhang der Form

$$k = C \cdot \left(\frac{D}{M}\right)^{-4/3}$$

zwischen Kompressibilität k und Atomvolumen, bzw. Dichte D und Atomgewicht M, folgt. Für die potentielle Energie P der Atome im festen Metall würde sich sodann auf Grund der erwähnten Haber-Thomsonschen Ansätze der Ausdruck

$$P = C' \cdot \left(\frac{D}{M}\right)^{1/3}$$

ergeben. Umgekehrt würde aber die empirische Gültigkeit derartiger Beziehungen für potentielle Energie und Kompressibilität der Metalle

[1]) J. I. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924. — [2]) J. S. Slater, Phys. Rev. **35**, 509, 1930. — [3]) J. J. Thomson, The Electron in Chemistry. London, Chapman and Hall Ltd., 1923.

erst dann einen eindeutigen Beweis für die rein elektrostatische Natur der metallischen Bindungskräfte abgeben, wenn durch weitere Untersuchungen der von Haber und Thomson ad hoc eingeführte Wert 3 des Exponenten im Abstoßungsgliede theoretisch begründet werden kann.

Der Verfasser hat in einer kürzlich erschienenen Untersuchung über die Zusammenhänge zwischen Kompressibilität und äußerer Austrittsarbeit W_a gezeigt[1]), daß die Werte der Kompressibilität für die verschiedenen Metalle durch die beiden, sich nur hinsichtlich der verschiedenen Multiplikationskonstante unterscheidenden Formeln

$$k = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{-4/3} \tag{a}$$

$$k = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{-4/3} \tag{b}$$

quantitativ dargestellt werden. In den Formeln bedeutet wieder D die Dichte, M das Atomgewicht und z die maximale chemische Wertigkeit des in Frage stehenden Metalls. In früheren Untersuchungen[1]) ist bereits dargetan worden, daß eine derartige Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen sich durchgehend in den verschiedenen Eigenschaften der Metalle wiederfindet und man zwei in ihrem allgemeinen Verhalten unterschiedliche Klassen der Metalle annehmen muß.

Im Zusammenhang mit den vorerwähnten elektrostatischen Theorien der Metalle von Haber und von Thomson muß es bedeutsam erscheinen, daß die beiden Formeln (a) und (b) für den Sonderfall der einwertigen Metalle mit der oben angegebenen Thomsonschen Formel inhaltlich identisch werden. Insbesondere würde sich, wofern man von dem empirischen Befund des Verfassers ausgeht, unter der Voraussetzung der elektrostatischen Natur der metallischen Bindungskräfte für den der potentiellen Energie formal entsprechenden Ausdruck P die Form

$$P = 23{,}0 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}, \tag{1a}$$

$$P = 28{,}0 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3} \tag{1b}$$

ergeben, wobei naturgemäß entsprechend der erwähnten Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen zwei verschiedene Multiplikationskonstanten auftreten müssen.

---

[1]) H. Bomke, ZS. f. Phys. **90**, 542, 1934; F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933; **87**, 806, 1934.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Haber-Thomsonsche Gitteranordnung der Metallelektronen durch die verschiedenen experimentellen Befunde nicht bestätigt worden ist. Nach den neueren Ergebnissen hat man vielmehr anzunehmen, daß die Metallelektronen nach Art eines Gases gleichmäßig und ungeordnet über das Metall verteilt sind. Außerdem kommt hinzu, daß ein derartiges Elektronengas im Sinne der Fermi-Sommerfeldschen Theorie[1]) entartet ist, so daß die kinetische Energie der Elektronen bei einer Berechnung der Gitterenergie der Metalle nicht unberücksichtigt bleiben kann. Von diesem letzteren Umstand sei jedoch zunächst noch abgesehen und zunächst unter der Annahme eines klassischen Elektronengases im Metall die potentielle Energie P eines solchen Modells bestimmt. Ansätze für eine diesbezügliche Rechnung liegen bereits in früheren Untersuchungen von J. J. Thomson[2]) über die Stabilität und die Eigenschaften eines damals diskutierten Atommodells vor, bei welchem die negativen Elektronen als diskrete Ladungspunkte im Innern einer mit positiver Elektrizität von gleichförmiger Dichte erfüllten Kugel angeordnet sein sollten. Eine allgemeine analytische Lösung jenes Problems hat später L. Föppl[3]) angegeben. Man erkennt sofort, daß das hier zu erörternde Metallmodell in wesentlichen Zügen jenem Thomsonschen Atommodell ähnlich ist. Insbesondere können, da für die hier in Frage stehende Betrachtung der potentiellen Energie eines solchen Systems der Umstand, daß in den beiden Modellen die Vorzeichen der Ladungen vertauscht sind, ohne Einfluß ist, die von den erwähnten Autoren hinsichtlich der potentiellen Energie gezogenen Schlüsse auf das Metallmodell übertragen werden. Bezeichnet man die pro Metallatom auf das Metallelektronengas entfallende Elektronenzahl mit z und berücksichtigt man ferner, daß der durch die Gitterkonstante d gemessene Abstand zweier Metallatome der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen M/D proportional ist, so folgt aus jenen Überlegungen für die potentielle Energie P, d. h. also für die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um eine gleich große Zahl von positiven und negativen Ladungen aus dem Metall zu entfernen, ohne neue Rechnungen die Beziehung

$$P = C \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}, \tag{2}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. — [2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **7**, 237, 1904; vgl. auch Thomsons Buch: Die Korpuskulartheorie der Materie. Sammlung Die Wissenschaft. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1908. — [3]) L. Föppl, Crelles Journ. f. reine u. angewandte Mathematik **141**, 251, 1912.

die, wie man sofort sieht, mit der aus den beobachteten Kompressibilitäten gewonnenen empirischen Beziehung Gleichung (1a), (1b) identisch ist. Wie man aus dem Vergleich beider Ausdrücke ersieht, muß man demnach annehmen, daß im festen metallischen Zustand sämtliche Valenzelektronen, d. h. sämtliche nichtabgeschlossenen Schalen angehörenden Elektronen, vom Atomverband losgelöst sind und mit ihren Ladungen zur elektrostatischen Wirkung des freien Elektronengases beitragen.

Es muß jedoch betont werden, daß man auf Grund des bisher dargestellten Tatbestandes das elektrostatische Metallmodell nicht als erwiesen betrachten darf. Wie dem Haber-Thomsonschen Modell, so liegt auch dem hier ausgeführten Elektronengasmodell bisher die willkürliche, ad hoc eingeführte Festlegung des Exponenten der zwischen den Metallatomen wirksamen Abstoßungskräfte auf den Wert 8 zugrunde. Es ist bisher nur gezeigt worden, daß bei Annahme eines elektrostatischen Ursprungs der im festen Metall wirksamen Bindungskräfte zur Erklärung der beobachteten Eigenschaften der Metalle notwendigerweise das beschriebene Metallmodell folgt.

Haber[1]) hat bereits früher erkannt, daß für jedes elektrostatische Metallmodell zwischen der Gitterenergie U, dem Atomionisierungspotential V_i und der Verdampfungswärme λ ein Zusammenhang der Form

$$U = \lambda + V_i \tag{3}$$

bestehen muß. U, die Gitterenergie beim absoluten Nullpunkt, ist im Haber-Thomsonschen Modell wie auch im oben ausgeführten klassischen Elektronengasmodell naturgemäß mit der potentiellen Energie P identisch. λ ist die Verdampfungswärme des Metalls beim absoluten Nullpunkt. Da die potentielle Energie P definitionsgemäß auf ein Atom bezogen wurde, so muß für λ auch der auf ein einzelnes Atom bezogene Wert in Gleichung (3) eingesetzt werden und ebenso für V_i die Ionisationsenergie pro Atom.

Wie schon oben erwähnt, ist bisher in dem Modell noch nicht dem Umstande Rechnung getragen worden, daß das Elektronengas eines Metalles nicht gemäß der klassischen Statistik behandelt werden kann, sondern im Sinne der Sommerfeld-Fermischen Theorie entartet ist und demzufolge auch beim absoluten Nullpunkt noch eine beträchtliche kinetische Energie, die sogenannte Nullpunktsenergie, aufweist. Insbesondere ergibt sich der Betrag dieser Energie pro entartetes Elektron, der dann nach

[1]) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990.

Sommerfeld auch als innere Austrittsarbeit W_i bezeichnet wird, nach Sommerfeld-Fermi[1]) zu

$$W_i = 27{,}0 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z'\right)^{2/3}, \tag{4}$$

worin wiederum D die Dichte, M das Atomgewicht und z' die Anzahl der entarteten Metallelektronen pro Atom bedeutet. Da die innere Austrittsarbeit W_i ihrer Natur nach den Elektronenaustritt aus dem Metall erleichtert und somit die Gitterenergie U gegenüber dem klassischen Fall um den Betrag W_i kleiner sein muß, so erhält man jetzt für die Gitterenergie des Metalls die Beziehung

$$U - W_i = \lambda + V_i \tag{5}$$

bzw. bei Einsetzung der Werte für U und W_i gemäß den Formeln Gleichung (3) und (4) den Ausdruck

$$P = \lambda + V_i + 27\left(\frac{D}{M} \cdot z'\right)^{2/3}. \tag{6}$$

Es entsteht hier die Frage, wieviel Elektronen man als im Sinne der Fermi-Statistik entartet und damit zur Größe der inneren Austrittsarbeit W_i beitragend anzunehmen hat. Am naheliegendsten scheint naturgemäß, vor allem auf Grund des Befundes über die Rolle der Valenzelektronen im festen Metall entsprechend Gleichung (2), anzunehmen, daß sämtliche Valenzelektronen, die nach den dort erhaltenen Resultaten als frei zwischen den Metallionen beweglich und gleichmäßig über das Gesamtvolumen des Metalles verteilt angenommen werden müssen, im Sinne der Fermi-Statistik entartet sind und zur Nullpunktsenergie beitragen. In diesem Falle müßte in der Beziehung Gleichung (6) z gleich z' sein. Frühere Untersuchungen von F. Rother und dem Verfasser[2]) über das Verhalten der normalen Elektronenaustrittsarbeit φ der Metalle hatten jedoch bereits wahrscheinlich gemacht, daß die Anzahl z' der Metallelektronen, die im Sinne der modernen Statistik entartet sind und die im wesentlichen die besonderen optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle bedingen, wesentlich geringer als die Zahl z der Valenzelektronen sein muß. Nach jenen Untersuchungen mußte man sogar, um die beobachteten glühelektrischen und photoelektrischen Werte der normalen Austrittsarbeit φ auf Grund der Sommerfeldschen Metallelektronentheorie erklären zu können, die Annahme machen, daß die durchschnittliche Anzahl z' der entarteten Elektronen nur eins bis höchstens zwei Elektronen pro Atom beträgt. Die Nach-

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. — [2]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933; **87**, 806, 1934.

prüfung der durch Gleichung (6) gegebenen Beziehung schien daher auch im Hinblick auf die Frage nach der Anzahl der entarteten, die metallische Leitung und die anderen Metalleigenschaften bedingenden sogenannten „Metallelektronen" von Interesse.

Es ist bemerkenswert und muß gegenüber den bisherigen diesbezüglichen Theorien als Fortschritt festgestellt werden, daß nach Einführung der Nullpunktsenergie des entarteten Metallelektronengases sich zwangsläufig der richtige Wert 3 des Abstoßungsexponenten ergibt. Man erkennt dies, wenn man bedenkt, daß die zwischen zwei benachbarten Metallatomen wirksame Kraft K mit der Gitterenergie U durch die Beziehung

$$K = -\frac{\partial U}{\partial r}$$

verknüpft ist. Setzt man in diese Beziehung für die Gitterenergie U die gemäß den oben abgeleiteten Gleichungen (3), (2), (4) geltenden Ausdrücke ein, so erhält man jetzt für die Kraft K die Beziehung

$$K = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial W_i}{\partial r} = -C_1 \cdot \frac{\partial \left(\frac{D}{M}\right)^{1/3}}{\partial r} + C_2 \frac{\partial \left(\frac{D}{M}\right)^{2/3}}{\partial r}$$

und, wenn man entsprechend dem bereits eingangs erwähnten Umstand, daß der gegenseitige Abstand r der Atome bzw. Ionen im Metallgitter der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen M/D proportional ist, an Stelle von $(D/M)^{1/3}$ den Wert $1/r$ einführt,

$$K = -\frac{C_1}{r^2} + \frac{C_2}{r^3}. \tag{7}$$

In der Ruhelage, die durch das Verschwinden dieser Kraft gekennzeichnet ist, wird der Atomabstand r naturgemäß gleich der Gitterkonstanten d. Man ersieht aus der durch Gleichung (7) gegebenen Beziehung, daß sich aus dem diesen Betrachtungen zugrundegelegten Metallmodell erstmalig die richtigen Exponenten für beide Glieder der Kraftgleichung auf rein theoretischer Grundlage und ohne jede willkürliche Hypothese ergeben.

Einen weiteren entscheidenden Beweis für die elektrostatische Auffassung der metallischen Bindung und für die Richtigkeit der hier entwickelten Vorstellungen erhält man durch den Vergleich der nach Gleichung (6) für die Metalle bestehenden Beziehung mit den Erfahrungstatsachen. Die Werte von D, M und z wurden wie in den früheren Untersuchungen des Verfassers dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein[1]) entnommen. Für die Ionisationsspannungen V_i wurden die Angaben

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, 1927.

von W. de Groot und F. M. Penning im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik [1]) und für die Verdampfungswärmen λ die von E. Rabinowitsch und E. Thilo [2]) angegebenen und auf den absoluten Nullpunkt umgerechneten Werte benutzt. In dem Diagramm der Fig. 1 ist der Ausdruck $(\lambda + V_i + W_i)$, der nach der durch Gleichung (6) gegebenen Beziehung gleich der potentiellen Energie P sein muß, als Funktion von $(z \cdot D/M)$ aufgetragen. Zugleich sind in das Diagramm die sich für die Größe P auf Grund des hier in Frage stehenden Metallmodells nach den Gleichungen (1a), (1b) ergebenden beiden Kurvenzüge eingetragen. Bei der Aufstellung der W_i-Werte für die verschiedenen in Frage stehenden Metalle wurde entsprechend dem erwähnten Befunde von Rother und dem Verfasser [3]) die Anzahl z' der durchschnittlich auf das einzelne Metallatom entfallenden entarteten „Metallelektronen" gleich Eins gesetzt. Wie man aus Fig. 1 ersieht, ergibt sich eine in Anbetracht der den verschiedenen experimentellen Größen naturgemäß stets anhaftenden Meßungenauigkeiten sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den theoretischen Kurven. Man muß aus diesem Befund schließen, daß die Kräfte der metallischen Bindung praktisch vollkommen auf den Coulombschen Wechselwirkungen der Metallionen mit den frei im Gitter beweglichen Valenz- und Leitfähigkeitselektronen beruhen. Bedeutsam erscheint weiter die Feststellung, daß bei den Metallen die Valenzelektronen zwar sämtlich als frei beweglich zwischen den Metallatomen anzusehen sind, daß aber nur im Durchschnitt ein Valenzelektron pro Atom ein sogenanntes „Metallelektron" darstellt.

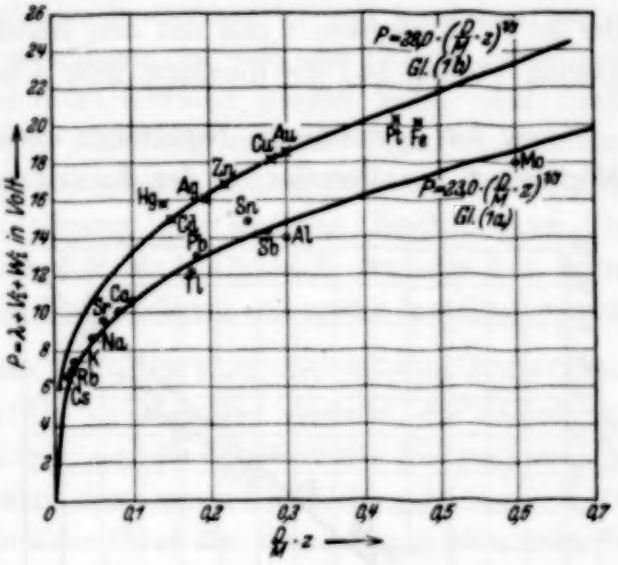


Fig. 1.

[1]) W. de Groot u. F. M. Penning, Artikel „Anregung von Quantensprüngen durch Stoß" im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik XXIII/1, S. 106/107. — [2]) E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 298, 1930. — [3]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933; **87**, 806, 1934.

Auf Grund einer früher[1]) für die äußere Austrittsarbeit W_a gewonnenen Beziehung

$$W_a = 12{,}6 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}, \tag{a}$$

$$W_a = 16{,}3 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3} \tag{b}$$

folgt weiter ein einfacher Zusammenhang dieser Größe mit der potentiellen Energie P gemäß der linearen Beziehung

$$P = 1{,}8 \cdot W_a, \tag{8}$$

der in Fig. 2 dargestellt und mit den früher ermittelten W_a-Werten verglichen worden ist; die durchaus gute Übereinstimmung ist ersichtlich.

Aus den gewonnenen Resultaten ergibt sich ferner erstmalig eine Möglichkeit zur Berechnung der Austrittsarbeit für positive Ionen aus Metallen. Es muß nämlich die Gitterenergie U ihrem Wert nach gleich der Summe von normaler Elektronenaustrittsarbeit φ und der Ionenaustrittsarbeit ψ sein. Da U nach Gleichung (5) gleich der Differenz von potentieller Energie P und innerer Austrittsarbeit W_i war und ferner nach Sommerfeld[2]) für die normale Austrittsarbeit φ die Gleichung

$$\varphi = W_a - W_i$$

gilt, so erhält man bei Berücksichtigung des durch Gleichung (8) gegebenen Zusammenhanges zwischen P und W_a für die Ionenaustrittsarbeit ψ die Proportionalität:

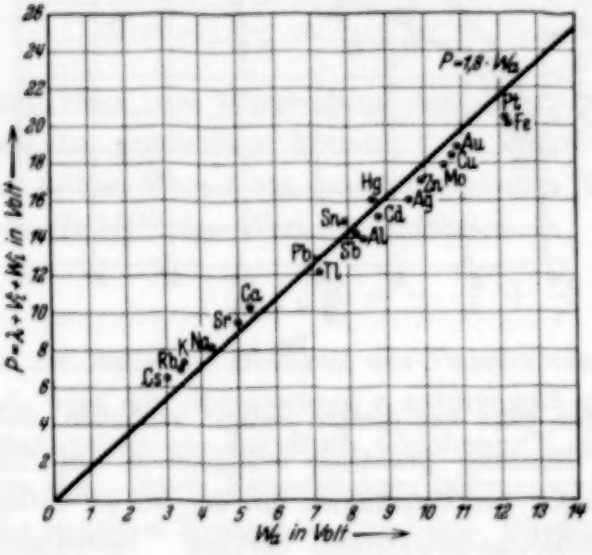


Fig. 2.

$$\psi \sim \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}. \tag{9}$$

[1]) F. Rother und H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. — [2]) A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928.

Bei numerischer Auswertung erhält man entsprechend der bereits mehrfach erwähnten Zweiteilung der Metalle für die Ionenaustrittsarbeit ψ die beiden Ausdrücke

$$\psi = 18{,}4 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}, \tag{10a}$$

$$\psi = 22{,}4 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}, \tag{10b}$$

bzw. wenn man ψ als Funktion der äußeren Austrittsarbeit W_a für Elektronen ausdrückt, die einfache Beziehung

$$\psi = 0{,}8 \cdot W_a. \tag{11}$$

Experimentell ermittelte Werte der Ionenaustrittsarbeit ψ scheinen meines Wissens an Metallen nicht vorzuliegen, so daß eine direkte Bestätigung der hier abgeleiteten Formel nicht erbracht werden kann. Auf Grund der guten Bestätigung der ihrer Ableitung zugrunde liegenden Annahmen durch die Ergebnisse dieser Arbeit scheint es aber durchaus statthaft, die angegebene Formel zur Aufklärung verschiedener Erscheinungen, bei denen die Ionenaustrittsarbeit sich als maßgeblich erwiesen hat, heranzuziehen. Über eine derartige Untersuchung soll später berichtet werden.

Nachtrag bei der Korrektur. Wie ich nach Drucklegung dieser Arbeit feststellte, hat K. F. Herzfeld[1]) bereits früher versucht, die Abstoßungskräfte zwischen den Metallatomen aus der Existenz der Nullpunktsenergie zu erklären. Herzfeld erwähnt diese unveröffentlicht gebliebenen Rechnungen, aus denen sich jedoch der Wert der Gitterenergie etwa zwei- bis dreimal zu klein ergab, in der Neubearbeitung seines Handbuchartikels „Größe und Bau der Moleküle".

Berlin-Charlottenburg, im August 1934.

---

[1]) K. F. Herzfeld, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., 1933, Bd. XXIV/2, S. 252.

Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und seiner KJ-Lösungen von der Temperatur.

Von **G. Tammann** in Göttingen.

(Eingegangen am 9. August 1934.)

Diese Abhängigkeiten werden mit den Änderungen der molekularen Zusammensetzung des Wassers mit der Temperatur und der Wirkung von Salzzusatz in Beziehung gebracht.

B. Cabrera und H. Fahlenbrach[1]) fanden, daß von 20 bis 100° C die Suszeptibilität des Wassers von 720 bis 727 $\chi \cdot 10^9$ linear zunimmt und von 100 bis 140° C sich mit der Temperatur nicht ändert.

Wenn diese Zunahme darauf beruht, daß die Konzentration der eisbildenden Molekülart I im Wasser abnimmt und die Suszeptibilität des Wassers proportional dieser Abnahme wächst, so wäre zu erwarten, daß χ von 20° an zuerst schneller, dann etwas langsamer zunimmt, um von 60° an von der Temperatur unabhängig zu werden; denn die Konzentration der Molekülart I nimmt von 0° mit wachsender Temperatur zuerst schneller, darauf langsamer ab, um bei etwa 60° praktisch zu verschwinden[2]). Die gefundene χ-Abhängigkeit von der Temperatur entspricht also nicht ganz der zu erwartenden, das mag aber an den geringen Änderungen von χ liegen, welche durch Beobachtungsfehler stark beeinflußt werden können. Besser stimmen mit jenen Erwartungen die Resultate der Messungen von H. Auer[3]) nach der Steighöhenmethode überein.

Mit wachsendem Gehalt an KJ nehmen die χ-Werte seiner Lösungen bei Temperaturen unter 60° zu, entsprechend der Abnahme der Konzentration der Molekülart I bei wachsendem Binnendruck oder wachsendem äußeren Druck[4]). Im folgenden sind angegeben die Konzentrationen c der Molekülart I in den KJ-Lösungen verschiedener Konzentrationen, berechnet mit Hilfe der Binnendruckerhöhung ΔK durch den Salzzusatz und den in der Tabelle 1c angegebenen c-Werten. Diese c-Werte sind

---

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **89**, 166, 1934. — [2]) G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 1, 1926. — [3]) H. Auer, Ann. d. Phys. **18**, 609, 1933. — [4]) G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 9, 1926, Tabelle 1c.

zu vergleichen mit den Werten $\Delta\chi$ für 20°, $\Delta\chi = 0{,}727 \cdot 10^9 - \chi$-Wert der Lösung, entnommen der Fig. 4 von B. Cabrera und H. Fahlenbrach.

Gehalt an KJ.	0	20	30	40	50	60% KJ
ΔK	0	1000	1700	2600	4000	5000 kg/cm²
$-c \cdot 10^2$ . . .	7	2,8	2,1	1,5	0,5	0,0
$+\Delta\chi \cdot 10^9$ . .	7	3	2	1	0,5	0,0

Die Zunahme von χ durch Zusatz von KJ zu Wasser bei 20° ist proportional der Abnahme von c, wenn man die Erhöhung des inneren Druckes durch den Zusatz von KJ berücksichtigt.

Betreffs der Temperaturabhängigkeit der χ-Werte der KJ-Lösungen fanden B. Cabrera und H. Fahlenbrach, daß für eine Lösung mit 60% KJ die χ-Werte mit der Temperatur von 20 bis 40° C ansteigen. Die χ-Werte einer Lösung mit 20% KJ wachsen aber nur bis etwa 60° an, um dann wie die des Wassers von der Temperatur unabhängig zu werden. Auf den Isobaren der Lösungen mit 30, 40 und 50% KJ finden sich zwei getrennte Temperaturanstiege. Der zweite tritt bei um so tieferer Temperatur ein, je konzentrierter die Lösung ist. Dieser Anstieg, sein Fehlen bei verdünnteren Lösungen, sowie der Anstieg der 60%igen Lösung, der von 60° an stärker wird, können zwanglos einer bei hohem Druck und erhöhter Temperatur im Wasser sich anreichernden Molekülart zugeschrieben werden. Wenn ihre χ-Werte mit der Temperatur zunehmen, während die der anderen Molekülarten sich nicht ändern, so müssen die χ-Werte der KJ-Lösungen bei um so tieferen Temperaturen zu wachsen beginnen, je höher der Binnendruck ΔK ist.

Die Gründe für das Auftreten und die Konzentrationszunahme dieser Molekülart sind folgende:

Bei Drucken über 6000 kg/cm² kristallisiert aus dem Wasser das Eis VI, dessen Schmelzkurve von etwa 0° bei 6000 kg/cm² bis 100° und 25000 kg/cm² ansteigt[1]). Schon aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß im Zustandsfelde über 3000 kg/cm² die Konzentration der das Eis VI bildenden Moleküle in Wasser anwächst. Außerdem tritt auf der Volumenfläche des Wassers eine Anomalie auf, $d_p v/dT$ geht durch ein Maximum[2]). Diese Anomalie weist auf die Anreicherung einer Molekülart kleinen Volumens, was dem kleinsten Volumen der Eisart VI entspricht. Ihr Volumen ist kleiner als das der Eisarten I, II, III und V. Die pt-Linie

[1]) P. W. Bridgman, ZS. f. anorg. Chem. **77**, 377, 1912. — [2]) G. Tammann, ZS. f. phys. Chem. **84**, 293, 1913.

dieser Anomalie verläuft von 20° C und 10000 kg/cm² zu 80° bei 6000 kg/cm². Überschreitet die Binnendruckerhöhung ΔK durch Salzzusatz den Betrag von 5000 kg/cm², so kann der χ-Wert der Lösung schon bei 60° (60% KJ) infolge der Anreicherung der Molekülart VI schneller anwachsen, bei einer Lösung mit 50% KJ bei 75% (gefunden 80°), bei einer Lösung mit 40% KJ bei 90° (gefunden 100°) und bei einer Lösung mit 30% KJ bei 110° (gefunden 120°).

Das Anwachsen der χ-Werte bei Temperaturen über 60° darf man nicht einer zunehmenden Hydratation der KJ-Moleküle zuschreiben, denn bei der Hydratation der Salze wird allgemein Wärme frei, daher muß mit wachsender Temperatur die Konzentration der hydratisierten Moleküle abnehmen und nicht zunehmen. Die Annahme einer wachsenden Hydratation der KJ-Moleküle mit wachsender Temperatur ist also nicht zulässig, wohl aber die Annahme, daß mit wachsendem Binnendruck und wachsender Temperatur die Konzentration der Molekülart VI des Wassers wächst und daß dadurch die χ-Werte ebenfalls wachsen, und zwar von Temperaturen an, welche um so höher liegen, je verdünnter die Lösung ist.

Optischer Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes und der starken Abflachung seiner Resonanzkurve durch Flüssigkeitsdämpfung.

Von **E. Hiedemann** und **N. Seifen** in Köln.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Zum optischen Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes wird ein scharf begrenzter Teil des von dem Quarz in Xylol erzeugten Ultraschallwellengitters nach der Methode von Bachem, Hiedemann und Asbach abgebildet. Die Zahl der Streifen in dem abgebildeten Ausschnitt läßt die angeregte Harmonische erkennen und erlaubt einen grob quantitativen Nachweis der Abflachung der Resonanzkurve des Quarzes durch die Flüssigkeitsdämpfung. Die Anregungsbereiche um einige Harmonische wurden außerdem nach der Methode von Debye und Sears untersucht; z. B. war die niedrigste Frequenz aus dem Bereich der dritten Harmonischen nur 2% größer als die Frequenz der zweiten Harmonischen, welche in der benutzten Halterung nicht angeregt werden konnte. — Zwei weitere Demonstrationsanordnungen zum Nachweis der Abflachung der Resonanzkurve werden mitgeteilt.

Die Tatsache, daß eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter[1]) wirkt, kann natürlich benutzt werden, um nicht nur die Grundschwingung des die Ultraschallwellen erzeugenden Piezoquarzes nachzuweisen, sondern auch dessen Oberschwingungen. R. Lucas und P. Biquard haben dies schon in ihrer grundlegenden Arbeit[1]) gezeigt, und zwar nicht nur für den Fall eines in einer Flüssigkeit schwingenden Piezoquarzes, sondern auch für die Beugung am Ultraschallwellengitter in einem in Luft schwingenden Quarz selbst. L. Bergmann[2]) hat die Oberschwingungen eines in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzes näher untersucht und u. a. gezeigt, daß man mittels der Beugung am Ultraschallwellengitter auch nachweisen kann, ob mehrere Harmonische des Quarzes gleichzeitig angeregt sind.

Statt die Beugung am Ultraschallwellengitter zu benutzen, kann man die Oberschwingungen auch durch Sichtbarmachung des Ultraschallwellengitters selbst nach der Methode von Bachem, Hiedemann und Asbach[3]) nachweisen. Für einen in Luft schwingenden Quarz haben dies kürzlich E. Hiedemann, H. R. Asbach und K. H. Hoesch[4]) gezeigt.

---

[1]) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 409, 1932; R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932. — [2]) L. Bergmann, Phys. ZS. **34**, 761, 1933; Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **43**, 83, 1934. — [3]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734; **88**, 395, 1934. — [4]) E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934.

Es sollen jetzt einige Versuche zum Nachweis der Oberschwingungen eines in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzes beschrieben werden, die sich besonders gut zur Demonstration vor einem größeren Auditorium eignen.

Ein Piezoquarz[1]) von der Grundfrequenz 697,6 kHz (Querschnitt 30×30 mm², senkrecht zu x, Dicke 4,12 mm) wurde in einer Resonatorschaltung erregt. Der Quarzhalter wurde absichtlich nicht in einer Spezialküvette befestigt, sondern in einer der üblichen Spiegelglasküvetten, wie z. B. von der Firma E. Leybold's Nachfolger in Köln für Demonstrationsversuche geliefert werden. Der Querschnitt der Küvette war 50×50 mm²; sie war mit Xylol gefüllt.

Die optische Anordnung zur Abbildung des Ultraschallwellengitters in der Flüssigkeit war die von Bachem, Hiedemann und Asbach[2]) beschriebene; sie ist aus Fig. 1 ersichtlich. Eine Lichtquelle (für Demonstrationsversuche z. B. eine kleine Bogenlampe) wird mittels einer Linse auf einen Spalt scharf abgebildet, der im Brennpunkt eines Objektivs steht. Das aus dem Objektiv austretende parallele Strahlenbündel tritt senkrecht zum Ultraschallstrahl in die Küvette ein. Als Projektionsobjektiv dient ein Mikroskopobjektiv von 4 cm Brennweite. Es wurde ein scharf begrenzter Ausschnitt aus dem Ultraschallwellengitter abgebildet, der so klein gewählt war, daß man bei den ersten Harmonischen die Streifen bequem abzählen konnte.

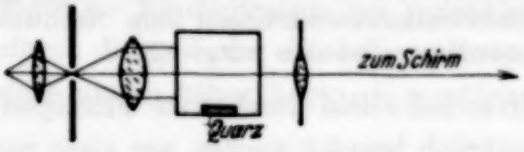


Fig. 1. Optische Anordnung zur Abbildung des Ultraschallwellengitters in einer Flüssigkeit.

Bei der Grundfrequenz beobachtet man z. B. etwa acht Streifen. Die starke Abflachung der Resonanzkurve des Quarzes durch die Dämpfung in der Flüssigkeit kann man in einfachster Weise demonstrieren, indem man die Frequenz des Senders erniedrigt, bis z. B. gerade sieben Streifen zu beobachten sind, und indem man nachher die Frequenz erhöht, bis z. B. gerade neun Streifen zu zählen sind. Erregt man auf einer höheren Harmonischen, so wird die Streifenzahl ein Vielfaches derjenigen für die Grundfrequenz. Bei dem angegebenen Quarz konnte man die Streifenzahl bei der dritten Harmonischen noch ohne Mühe abzählen und auch bei ihr die Abflachung der Resonanzkurve demonstrieren. Bei höheren Harmonischen ist es zweckmäßig, nur auf die augenfällige Zunahme der Streifenzahl hinzuweisen. Die Anregung auf benachbarten Frequenzen zu zeigen,

[1]) Geliefert von der Firma Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg. — [2]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734 und **88**, 395, 1934.

ist bei größeren Streifenzahlen nicht zu empfehlen, da eine Abzählung für eine Demonstration zu mühsam würde.

Die Fig. 2 gibt vom Projektionsschirm abphotographierte Aufnahmen solcher Demonstrationen wieder. (Der Schirmabstand war bei diesen Aufnahmen 2 m; er blieb während der verschiedenen Aufnahmen ebenso unverändert wie alle sonstigen Teile der optischen Anordnung.) Die starke Abflachung der Resonanzkurve des Quarzes durch die Dämpfung in der Flüssigkeit tritt sehr klar aus dem weiten Anregungsbereich um eine Harmonische hervor.

Wenn man in einer Aufnahme aus dem Bereich der ersten Harmonischen acht Streifen abzählt und in einer Aufnahme aus dem Bereich der dritten Harmonischen genau 16, so könnte man denken, daß man bereits in den Bereich der zweiten Harmonischen gelangt sei.

Da der Quarz einseitig fest auf den Quarzhalter gekittet worden war, so erschien von vornherein aus Symmetriegründen eine Anregung einer geraden Harmonischen als nicht wahrscheinlich. Genauere Untersuchung der Bereiche

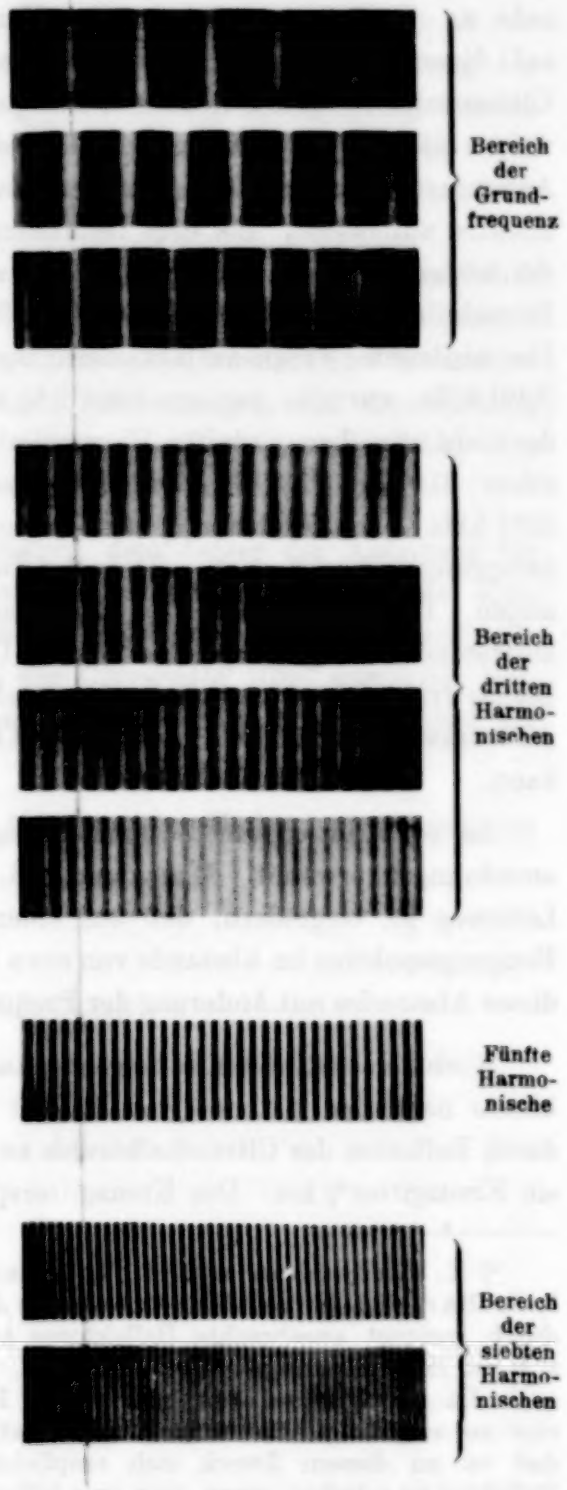


Fig. 2.
Gleiche Schallfeldausschnitte bei Anregung des Quarzes auf verschiedenen Frequenzen.

um die ungeraden Harmonischen zeigte denn auch, daß man zwar sehr nahe an die Frequenz der geraden Harmonischen herankommen konnte, auf diesen selbst aber nicht anregen konnte. Da die Beugung am Ultraschallwellengitter sich noch bei geringeren Ultraschallenergien nachweisen läßt, wie die Abbildung des Ultraschallwellengitters selbst, wurde der Anregungsbereich um die ungeraden Harmonischen mittels des Beugungseffektes untersucht. Bei dem benutzten Sender lag der Anregungsbereich der ersten Harmonischen (697,6 kHz) zwischen 560 und 935 kHz. Der Bereich der dritten Harmonischen (2092,8 kHz) war von 1421 bis 2143 kHz. Die niedrigste Frequenz aus dem Bereich der dritten Harmonischen (1421 kHz) war also nur um rund 2% höher als die Frequenz 1395,2 kHz der nicht anregbaren zweiten Harmonischen. Bereich der fünften Harmonischen: 3140 bis 3700 kHz; derjenige der siebten Harmonischen: 4685 bis 5252 kHz. Die Abflachung der Resonanzkurve durch die Flüssigkeitsdämpfung läßt sich auch mittels der Beugung am Ultraschallwellengitter zeigen. Doch stört hierbei im allgemeinen die Abhängigkeit der Zahl der auftretenden Beugungsspektren von der Ultraschallintensität. Es ist deshalb bereits früher[1]) eine Anordnung angegeben worden, mittels der man die Aufmerksamkeit auf die Änderung des Abstandes der Beugungsbilder lenken kann.

Es seien in diesem Zusammenhange zwei weitere Demonstrationsanordnungen erwähnt. Man kann z. B. durch mehrfache Spiegelung den Lichtweg so vergrößern, daß auf einem Projektionsschirm gerade zwei Beugungsspektren im Abstande von etwa 10 cm zu sehen sind. Die Änderung dieses Abstandes mit Änderung der Frequenz läßt sich dann gut beobachten.

Noch demonstrativer ist folgende Anordnung. Man benutzt eine Lochblende nach der Methode von R. Bär und Edgar Meyer[2]) und stellt durch Reflexion des Ultraschallstrahls an einem um 45° geneigten Reflektor ein Kreuzgitter[3]) her. Das Kreuzgitterspektrum der Lochblende zieht sich

---

[1]) E. Hiedemann und H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 494, 1933. — [2]) R. Bär und Edgar Meyer, ebenda **34**, 393, 1933. — [3]) Man kann durch geeignet angebrachte Reflektoren auch Raumgitter herstellen — siehe z. B. E. Hiedemann u. H. R. Asbach, ZS. f. Phys. **87**, 442, 1934 — und auch Laue-Diagramme mit nur einem Piezoquarz erhalten, doch ist hierzu eine so sorgfältige Herstellung und Justierung der Reflektoren notwendig, daß es zu diesem Zweck sich empfiehlt, mit zwei Quarzen und einem Reflektor zu arbeiten, wenn man eine billigere Anordnung benutzen will als die zuerst von Cl. Schaefer u. L. Bergmann — Berl. Ber. 1934, S. 152 — für die Herstellung von Laue-Diagrammen mit optischen Wellen angegebene Anordnung mit drei Quarzen.

bei Erniedrigung der Frequenz in sehr anschaulicher Weise zusammen und dehnt sich bei Erhöhung der Frequenz entsprechend aus.

Allen diesen Möglichkeiten der Demonstration der Abflachung der Resonanzkurve des Piezoquarzes durch die Flüssigkeitsdämpfung würden wir aber die Abbildung des Ultraschallwellengitters selbst vorziehen, schon weil diese eine — wenn auch grobe — quantitative Verfolgung der Frequenzänderung mühelos ermöglicht.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß — wie aus der Fig. 2 ersichtlich — die Abbildung des Ultraschallwellengitters bei einer gegebenen Energie für eine bestimmte Frequenz eine optimale ist. Das steht in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen, welche zeigen, daß die Wirkung des Schallstrahles auf das Licht u. a. von dem Verhältnis der Länge des Lichtweges durch den Schallstrahl zur Schallwellenlänge abhängt.

Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität Köln danken wir auch an dieser Stelle für seine Förderung dieser Untersuchung. Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel zur Ausführung dieser Versuche.

Köln, Physikalisches Institut, Abteilung für Elektrolytforschung, im August 1934.

Einige Interferenzversuche mit Ultraschallwellen.

Von **Ch. Bachem** und **E. Hiedemann** in Köln.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934.)

Bei der Reflexion von Ultraschallwellen treten Interferenzerscheinungen auf, welche bei den nicht-stroboskopischen Methoden zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen Bilder liefern, die auch dann das Aussehen einer stehenden Welle haben, wenn eine solche gar nicht vorhanden ist. Diese Streifenbilder sind die Spuren der Amplitudenmaxima der durch die Interferenz zwischen einfallender und reflektierter Welle entstehenden Kombinationswelle. — Für didaktische Zwecke können solche Versuche auch mit einer geeigneten Wellenwanne ausgeführt werden.

Versuche mit Ultraschallwellen. Ultraschallwellen in Flüssigkeiten[1]) und festen Körpern[2]) lassen sich, wie wir in verschiedenen Mitteilungen zeigen konnten, in Form scharfer Streifenbilder optisch abbilden. Bei stehenden Wellen gelingt diese Abbildung ohne weiteres, bei fortschreitenden erst bei stroboskopischer Beobachtung.

Man kann unter Umständen auch ohne stroboskopische Belichtung scharfe Streifenbilder erhalten, wenn stehende Wellen im üblichen Sinne nicht vorhanden sind. Diese Streifenbilder treten auf, wenn sich bei einer Reflexion einfallende und reflektierte Welle superponieren. Wenn man die Superposition rechnerisch durchführt, erhält man als Ergebnis die sogenannte Kombinationswelle, die sich mit einer modulierten Wellenfront längs des Reflektors ausbreitet. Die Streifenbilder, die man in diesem Falle erhält, sind nichts anderes als die Spuren der Amplitudenmaxima dieser Kombinationswelle.

Das Zustandekommen dieser Streifen läßt sich anschaulich verfolgen, wenn man die Vorgänge am Reflektor im Stroboskop betrachtet. Die Fig. 1, die bei einer Frequenz von 3000 kHz in Xylol erhalten wurde, zeigt einen Ausschnitt aus dem Streifensystem an einem Konvexspiegel. Die Schallwelle trifft, von links kommend, auf ein zylindrisches Stück Messing, das als Konvexspiegel benutzt wurde. Es bildet sich ein System von Streifen, deren Abstand mit wachsendem Einfallswinkel der Schallwelle rasch zunimmt. (Die schwachen horizontalen Streifen rühren von mehrfachen Reflexionen an der Oberfläche her und sollen hier nicht näher diskutiert werden.) Diese Änderung des Abstandes mit dem Einfallswinkel ist auf einer früheren[3]) Aufnahme des Streifenbildes vor einem Konvexspiegel nicht

[1]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734; **88**, 395, 1934; Ch. Bachem, ebenda **87**, 738, 1934; Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ebenda **89**, 502, 1934; E. Hiedemann u. N. Seifen, ebenda **91**, 413, 1934. — [2]) E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934. — [3]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934.

merklich, da dort die vorkommenden Einfallswinkel nicht allzu verschieden waren.

Eine stroboskopische Aufnahme macht dieses Bild ohne weiteres verständlich. Die Fig. 2 ist mit intermittierender Belichtung — Kerr-Zelle — aufgenommen. Die Kompressionsmaxima der von dem links stehenden Quarz ankommenden ebenen Schallwellen sind als senkrechte Streifen zu

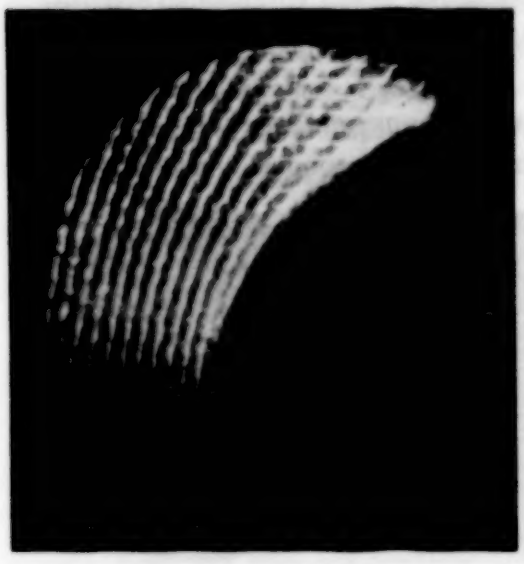


Fig. 1. Interferenz zwischen ankommender und reflektierter Ultraschallwelle an einem Konvexspiegel in Xylol bei 3000 kHz.

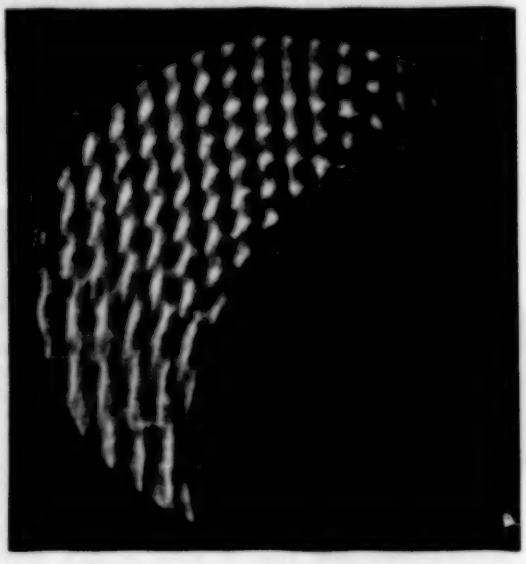


Fig. 2. Der gleiche Ausschnitt aus dem Schallfeld bei stroboskopischer Belichtung.

erkennen. Die Schnittpunkte der Kompressionsmaxima der am Spiegel reflektierten mit denjenigen der einfallenden Welle sind je nach dem Schnittwinkel als helle Striche oder Punkte kenntlich.

Diese hellen Schnittpunkte wandern längs der reflektierenden Fläche als modulierte Wellenfront (s. Fig. 1).

Die Geschwindigkeit v, mit der sich diese Schnittpunkte bewegen — die Phasengeschwindigkeit der sogenannten Kombinationswelle ist für den Fall einer ebenen Welle und eines ebenen Reflektors bekanntlich[1])

$$v = v_0/\sin\alpha, \tag{1}$$

worin v_0 die Schallgeschwindigkeit und α den Einfallswinkel der Schallwelle bedeutet. Bezeichnet λ die Schallwellenlänge, so ist der gegenseitige Abstand d der Streifen

$$d = \lambda/2\cos\alpha. \tag{2}$$

Die Beziehungen (1) und (2) ergeben sich bekanntlich rechnerisch, lassen sich aber auch direkt aus der Anschauung des Bildes gewinnen.

[1]) Siehe z. B. G. Joos, Lehrb. d. theoret. Physik. Leipzig 1932. S. 54.

Bei senkrechtem Einfall gehen diese Schnittpunktsbahnen stetig in die Streifen der stehenden Welle über. Dieser stetige Übergang ist insofern bemerkenswert, als es aus dem Anblick des Streifenbildes nicht möglich ist, zu entscheiden, ob schon eine wirklich stehende Welle, die nach Reflexion beim Einfallswinkel 0 entstanden ist, vorliegt, oder ob die Reflexion bei einem kleinen Winkel α erfolgt ist. Um zum Ausdruck zu bringen, daß in der Abbildung dem Aussehen nach eine stehende Welle vorzuliegen scheint, könnte man solche Bilder etwa als Abbildungen „pseudo-stehender Wellen" bezeichnen.

Wenn nicht-stroboskopische Sichtbarmachungsmethoden — das gilt nicht nur für unsere optische Abbildungsmethode, sondern auch für die

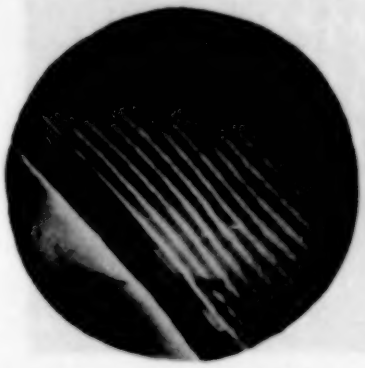


Fig. 3. Interferenz bei Reflexion unter 45° mit Wasserwellen bei 50 Hz.

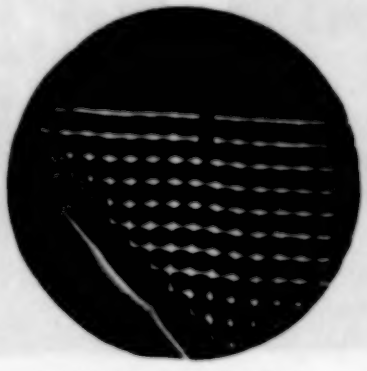


Fig. 4. Derselbe Vorgang bei stroboskopischer Belichtung.

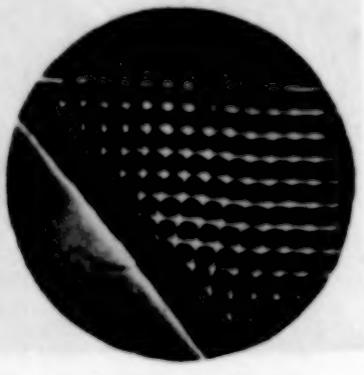


Fig. 5. Derselbe Vorgang stroboskopisch und nicht-stroboskopisch auf derselben Platte aufgenommen.

beiden Methoden[1]) von Boyle und seinen Mitarbeitern — zur Messung von Ultraschallgeschwindigkeiten benutzt werden, so darf man also nach den obigen Ausführungen die Schärfe der Bilder noch keineswegs als einen Beweis für richtige Justierung ansehen. Da die Kontrolle einer einwandfreien Justierung bei Präzisionsmessungen sehr erwünscht ist, sei darauf hingewiesen, daß bei der optischen Abbildung der Ultraschallwellen eine solche z. B. durch eine stroboskopische Beobachtung leicht ausgeführt werden kann. Das Kriterium für eine richtige Justierung ist dabei, daß auch im stroboskopischen Bilde die Streifen über eine größere Länge ohne Unterbrechung verlaufen. Ist dies der Fall, dann sind ankommende und reflektierte Welle wirklich parallel, und es ist dann der Streifenabstand nur durch die Schallwellenlänge bedingt; also im stroboskopischen Bilde gleich der Schallwellenlänge, im nicht-stroboskopischen Bilde gleich der halben Schallwellenlänge.

[1]) R. W. Boyle u. J. F. Lehmann, Report Canad. Res. Counc. May 1923; R. W. Boyle, J. F. Lehmann u. C. D. Reid, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **19**, 167, 1925.

Demonstrationsversuche mit Wasserwellen. Für didaktische Zwecke lassen sich diese Interferenzerscheinungen mit einfachen Mitteln demonstrieren. Wir benutzten hierzu eine neue Demonstrationswellenwanne nach O. Brandt und H. Freund[1]), die — wie aus den Fig. 3 bis 5 hervorgeht — recht scharfe Streifenbilder liefert. Die neue Wellenwanne ist für diese Zwecke wegen der durchweg benutzten verhältnismäßig hohen Frequenz von 50 Hz besser geeignet als andere Systeme, bei denen man die einzelnen Wellenfronten noch mit dem Auge verfolgen kann.

Fig. 3 zeigt das Streifensystem vor einem ebenen Reflektor beim Einfallswinkel 45°. Die ebenen Wellen kommen von dem oben stehenden Erreger und werden vom Reflektor nach rechts hin reflektiert. Man erkennt das Streifensystem genau parallel zum Reflektor. Dasselbe Streifensystem konnten R. W. Boyle, J. F. Lehmann und C. D. Reid (l. c.) bei Ultraschall mit Hilfe von Staubfiguren erhalten.

Bei stroboskopischer Belichtung erhält man Fig. 4, auf welcher die hellen Schnittpunkte der Wellenberge zu erkennen sind. Eine Verbindungslinie dieser Punkte normal zum Reflektor stellt eine Wellenfront der modulierten Kombinationswelle dar, die mit der Periode $\lambda/\cos\alpha$ moduliert ist, und die beim Vorwärtsschreiten das Streifenbild der Fig. 3 liefert.

Während sich die Streifenbilder der Fig. 3 und 4 mit der erwähnten Wellenwanne ohne weiteres demonstrieren lassen, ist die Fig. 5 nur photographisch zu erhalten. Sie wurde deshalb ausgeführt, weil sie das Zustandekommen der Streifen besonders übersichtlich zeigt. Die Aufnahme wurde so ausgeführt, daß eine Platte hintereinander stroboskopisch und nichtstroboskopisch belichtet wurde. Die Zeit für die nicht-stroboskopische Belichtung wurde dabei sehr viel kleiner gewählt, um die beiden Fälle an der verschiedenen Intensität unterscheiden zu können. Man erkennt auf der Abbildung die hellen Interferenzpunkte, wie sie stroboskopisch sichtbar sind, und ihre Bahnen längs des Reflektors, die das Streifenbild verursachen.

Dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität Köln, Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, möchten wir auch an dieser Stelle dafür danken, daß er uns durch leihweise Überlassung von Apparaturen, die aus Mitteln der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für andere Zwecke beschafft worden waren, die Ausführung dieser Versuche ermöglicht hat.

Köln, Physikal. Inst., Abteilung für Elektrolytforschung, im Juli 1934.

[1]) O. Brandt u. H. Freund, ZS. f. d. Unterr. im Druck.

Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. II.

Von **A. Becker** und **Ilsemarie Schaper** in Heidelberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1934.)

Die in einer vorhergehenden Arbeit in Angriff genommene Frage nach der Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Gasen wird durch neue Versuche weiterverfolgt. Die Leitfähigkeitserzeugung geschieht wieder durch die α-Strahlung des Poloniums bei Temperaturen der Luft zwischen − 180 und + 265° C. Wie weit hierbei die bekannte Schwierigkeit der Erreichung des Sättigungsstromes entscheidende Schlüsse in der gewollten Richtung tatsächlich zuläßt, wird durch eingehende Ermittlung der Strom-Spannungskurven bis zu Elektrodenspannungen von 6000 Volt hinauf geprüft. Diese Kurven zeigen eine erhebliche Abnahme des Rekombinationseinflusses mit wachsender Temperatur und deuten an, daß die Frage des Sättigungsmangels bei höheren Temperaturen offenbar praktisch an Bedeutung völlig zurücktritt. Danach darf von der Fortführung der Versuche zu weiter gesteigerten Temperaturen ein quantitativ gesichertes Ergebnis bezüglich unseres Problems erwartet werden, wenn es auch naheliegt, die bisherige Beobachtung schon im Sinne eines geringen Temperatureinflusses auf die totale Trägerbildung zu deuten.

Die Benutzung der α-Strahlung zur Leitfähigkeitserzeugung hat den großen Vorteil, daß es hier leicht gelingt, in verhältnismäßig kleindimensionierten Räumen schon bei normalem Gasdruck eine völlige Ausnutzung der Strahlenergie im Gas zu erreichen, wie dies für die Untersuchung der *totalen* Trägerbildung erforderlich ist. Dem steht aber der Nachteil gegenüber, daß die restlose Erfassung aller gebildeten Elektrizitätsträger infolge der Kolonnenbildung großen Schwierigkeiten begegnet. Um die Bedeutung dieser Schwierigkeiten für die Lösung der von uns aufgeworfenen Frage festzustellen, haben wir unsere frühere, mehr orientierende Untersuchung[1]) vornehmlich in der Richtung erweitert, daß wir die Größe der wirksamen Felder einerseits durch Verringerung der räumlichen Abmessungen der Meßanordnung, andererseits durch beträchtliche Steigerung der benutzten Elektrodenspannungen vermehrt haben.

Die *Versuchsanordnung* ist im wesentlichen diejenige der früheren Arbeit. Ein mit dem Elektrometer in leitender Verbindung befindliches Poloniumpräparat steht in der Achse eines zylindrischen Gefäßes, dessen leitende Wand auf Spannung gebracht wird. Das ganze Gefäß wird entweder mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure gekühlt oder mit Hilfe

[1]) A. Becker u. I. Schaper, ZS. f. Phys. **79**, 186, 1932.

eines umgelegten Heizdrahtes geheizt, während ein dauernd in flüssiger Luft stehender Kühlansatz etwaige dampfförmige Verunreinigungen des Meßgases festhält. An Stelle des früheren Meßraumes von 8 cm Durchmesser haben wir zwei engere Gefäße benutzt, von denen das eine nur 3 cm Durchmesser und einen 0,4 cm dicken Poloniumträger besitzt, während das andere 5,6 cm weit ist mit einer Innenelektrode von 1 cm Durchmesser und Höhe. Zur vollen Strahlausnutzung ist daher bei normaler Temperatur in beiden Gefäßen mehr als Atmosphärendruck erforderlich.

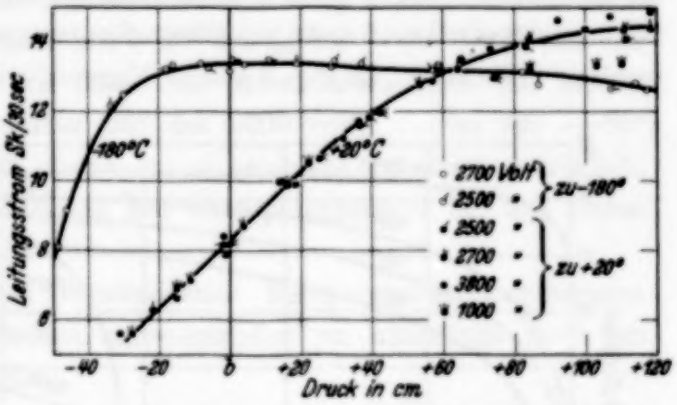


Fig. 1. Strom-Druckkurven im engen Meßraum (3 cm).

Die *Abhängigkeit des Leitungsstromes vom Gasdruck* im *engen Gefäß* zeigt Fig. 1 für Zimmertemperatur und — 180° und für Spannungen von 1000 bis 3800 Volt. Bezüglich der Spannungsabhängigkeit ist allgemein zu bemerken, daß das Vorzeichen derselben keine Rolle spielt. Bei — 180° wird volle Strahlausnutzung etwa bei Atmosphärendruck (*b*) erzielt, während bei + 20° der Dichte entsprechend etwa 3 Atm. erforderlich sind. Bei beiden Kurven macht sich mit steigendem Druck wie früher Sättigungsmangel geltend, der bei + 20° allerdings nur beim Übergang von 1000 zu 3800 Volt beträchtlich in Erscheinung tritt.

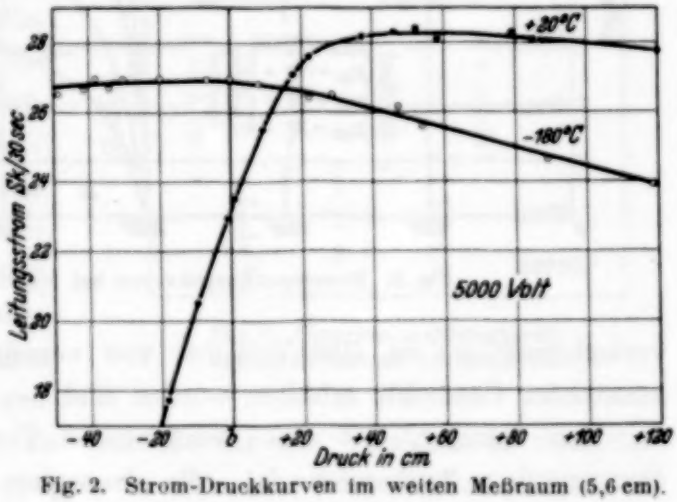


Fig. 2. Strom-Druckkurven im weiten Meßraum (5,6 cm).

Für den *weiteren Meßraum*, auf den sich alle folgenden Beobachtungen beziehen, gibt Fig. 2 die entsprechenden Strom-Druckkurven, wie sie mit einer Elektrodenspannung von 5000 Volt erhalten worden sind. Es fällt auf, daß bei — 180° der unterhalb einer Atmosphäre über ein größeres Druckbereich praktisch konstante Leitungsstrom beim Übergang zu größeren

Drucken auch bei dieser relativ hohen Spannung erheblich abfällt, während bei $+20^0$ innerhalb des betrachteten Druckbereichs sich ein Sättigungsmangel naturgemäß noch weniger bemerkbar macht.

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Trägerbildung können danach nur solche Gasdrucke zur Verwendung kommen, für welche einerseits volle Strahlausnutzung sichergestellt ist und für welche andererseits die *Dichte* des Gases bei den verschiedenen Temperaturen die gleiche ist. Mit welcher Annäherung bei dieser Dichte der Sättigungsfall erreicht wird, muß dann aus *Strom-Spannungskurven* abzuleiten versucht werden. Wir geben in Fig. 3 solche Kurven, wie sie bei einer Spannungs-

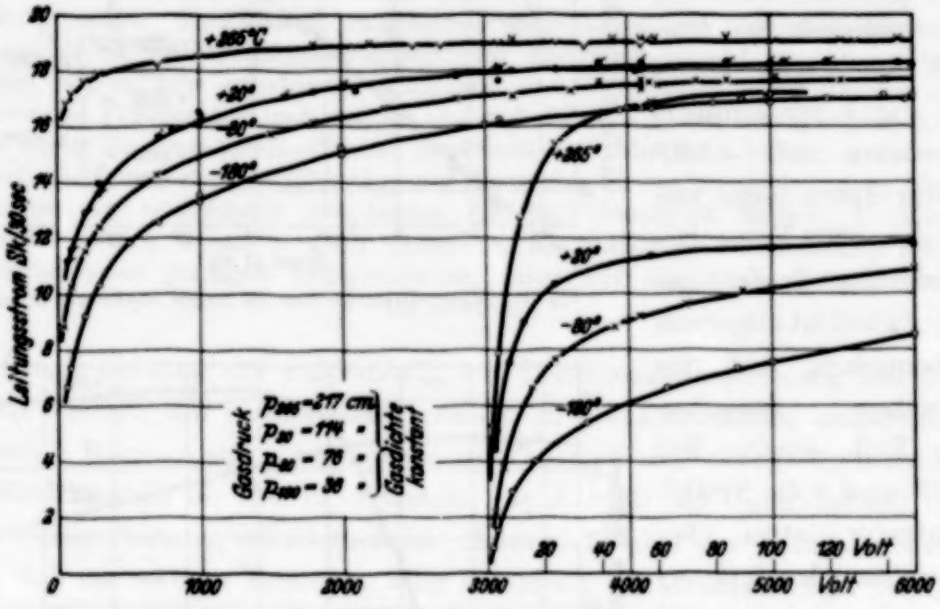


Fig. 3. Stromspannungskurven bei vier Temperaturen.

veränderung bis zu 6000 Volt für vier verschiedene Temperaturen bei konstanter Gasdichte erhalten worden sind.

Man erkennt, daß eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit des Stromanstiegs vorhanden ist, die besonders deutlich bei kleineren Spannungen hervortritt und anzeigt, daß die bei tiefen Temperaturen sehr erhebliche Trägerrekombination mit wachsender Temperatur stark zurücktritt. Während beispielsweise der Übergang von 100 zu 1000 Volt eine Stromsteigerung hervorruft, die bei -180^0 das 1,80fache beträgt, wird bei $+265^0$ nur das 1,08fache erreicht. Wenn hiernach die Erzielung des Sättigungswertes bei höheren Temperaturen wesentlich erleichtert erscheint, so bleibt zu beachten, daß hierfür immerhin Spannungen in Betracht kommen können, welche den Wert von 1000 Volt erheblich

überschreiten. Zwar ist bei unseren Messungen bei + 265° zwischen 2000 und 6000 Volt kein Stromanstieg mehr nachweisbar, so daß der hier vorhandene Maximalwert offenbar praktisch als Sättigungswert betrachtet werden darf. Wollen wir aber zum Vergleich etwa die bei + 20° festgestellte Kurve heranziehen, so zeigt sich, daß zwischen 1000 und 6000 Volt hier noch ein Stromanstieg von etwa 12% auftritt und daß erst bei dieser höchsten Spannung etwa Sättigungsstrom angezeigt ist. Betrachten wir schließlich noch den beobachteten Stromanstieg etwa zwischen 3000 und 6000 Volt, so beträgt dieser bei + 20° 2,0%, bei — 80° 3,4% und bei — 180° 6,1%. Vergleichen wir damit die Stromunterschiede der beiden tiefsten Temperaturen gegenüber 20° bei 6000 Volt, welche für — 80° 3,3%, für — 180° etwa 7,4% betragen, so erscheint es nicht unmöglich, diese Unterschiede im wesentlichen auf Sättigungsmangel bei den tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Beim Vergleich der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Höchstwerte der Leitungsströme untereinander ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß zwar der Verlauf jeder einzelnen Kurve an sich durch die Meßweise (Zickzackbeobachtung) völlig sichergestellt ist, daß aber die für den Vergleich der Absolutwerte der verschiedenen Meßreihen erforderliche Konstanz der Versuchsbedingungen nicht von vornherein als verbürgt gelten kann. Wir haben daher im Bereich hoher Spannungen besondere Anschlußmessungen in der Weise durchgeführt, daß wir die für den Vergleich in Betracht kommenden Versuchsbedingungen in einander unmittelbar folgenden Meßreihen mehrfach abwechselnd hergestellt haben. Fig. 4 zeigt das Ergebnis solcher Messungen bei 6000 Volt für Luft von + 20 und — 180° bei Drucken, die nach Fig. 2 den Höchststrom liefern. Zur Veranschaulichung der Meßgenauigkeit sind die Einzelbeobachtungen getrennt eingetragen, und ihr jeweiliger Mittelwert, der in den bisherigen Kurven allein verzeichnet war, ist durch einen horizontalen Strich angedeutet. Man sieht, daß die Übereinstimmung dieser Mittelwerte bei gleichartigen Bedingungen eine sehr befriedigende ist. Für den

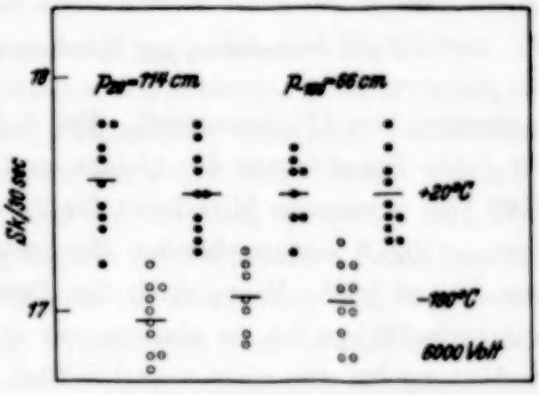


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Höchststroms bei 6000 Volt.

Wertunterschied bei beiden Temperaturen ergibt sich hier 3%, was um so mehr für die Berechtigung unseres obigen, hierauf bezüglichen Schlusses spricht.

In Fig. 5 werde schließlich das Ergebnis einer ausgedehnten Meßreihe mitgeteilt, in welcher sowobl die Spannung wie die Temperatur verändert worden ist. Es zeigt sich, daß die Mittelwerte der beiden getrennten Meßreihen bei 20° für jede der beiden Spannungen völlig übereinstimmen und daß die Steigerung der Spannung von 4100 auf 5100 Volt eine Strom-

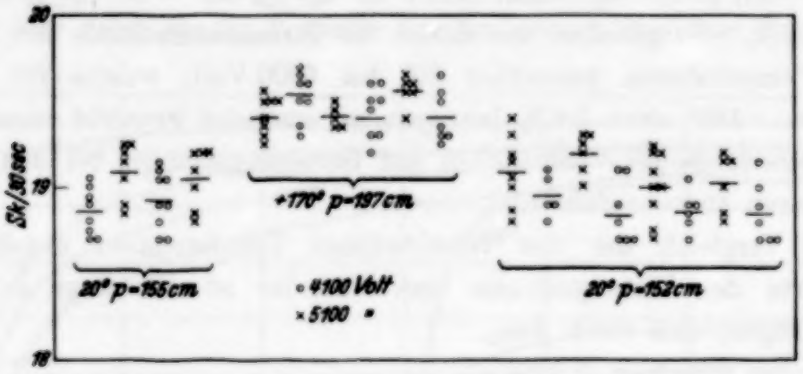


Fig. 5. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Höchststroms.

steigerung von 1% hervorruft. Bei + 170° ist der Mittelwert des Stromes für beide Spannungen der gleiche und liegt um 2,1% höher als der bei 5100 Volt gemessene Mittelwert für 20°. Dies entspricht sehr befriedigend der aus Fig. 3 hervorgehenden Stromsteigerung um 3,8% beim Übergang von 20 auf 265°. Wenn auch der Temperatureinfluß in diesem Falle ein nur geringfügiger ist, so glauben wir in unseren Messungen hier doch eine Andeutung für eine nicht ausschließlich durch Sättigungsmangel erklärbare Stromsteigerung mit wachsender Temperatur sehen zu dürfen. Diese bereits auf Grund der älteren Messungen ausgesprochene Vermutung wird jedenfalls durch die gegenwärtige Erweiterung des Beobachtungsmaterials nicht zwingend entkräftet. Wir hoffen aber, demnächst von anderer Seite zu größerer Sicherheit vordringen zu können.

Wir haben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (I. Schaper) bestens zu danken.

Heidelberg, Physikal.-radiol. Institut u. Theoret.-physikal. Apparat.

Über das Selen-Bogenspektrum Se I.

Von **K. W. Meißner, O. Bartelt** und **L. Eckstein** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 18. August 1934.)

Die Arbeit enthält Wellenlängenmessungen der als Bogenlinien erkannten Linien einer kondensierten Entladung durch Selendampf. Die Messungen werden zur Erweiterung des bekannten Termsystems von Se I verwendet.

1. Die erste Bearbeitung des Bogenspektrums des Selens wurde von Runge und Paschen[1]) durchgeführt, die unter Verwendung konzentrierter Selensäure in einer Glimmentladung von Sauerstoff etwa 50 starke Linien beobachteten. Diese konnten von ihnen in ein Seriensystem eingeordnet werden, das die Hauptserie, I. und II. Nebenserie eines Triplettsystems enthielt. Dieses ist nach der neueren Termsystematik als Quintettsystem aufzufassen; von dem außerdem zu erwartenden Triplettsystem war nur ein isoliertes Glied der Hauptserie gefunden worden. Aus neuerer Zeit sind noch die Arbeiten von Mc Lennan und Mitarbeitern und Gibbs und Ruedy[2]) zu erwähnen, die sich mit dem tiefsten Term des Spektrums befaßten und zur Auffindung der Terme $4p\,{}^3P_{0,1,2}$, ${}^1D_2$ und ${}^1S_0$ führten. Die mit Erfolg durchgeführte Analyse des Schwefelspektrums[3]) ließ erwarten, daß sich mit den gleichen instrumentellen Hilfsmitteln auch eine Untersuchung und Vervollständigung des Selenspektrums durchführen lassen würde.

2. Zur Erzeugung des Spektrums diente auch hier eine mit Planfenstern versehene Duranglasröhre, die mit kristallinischem Selen beschickt und bei einem Heliumdruck von 20 mm Hg kondensiert angeregt wurde. Alle Einzelheiten der Anordnung entsprechen den a. a. O. gemachten Ausführungen.

3. Die Aufnahmen wurden mit einem Konkavgitter von 3 m Krümmungsradius ausgeführt; für das ultrarote Gebiet kamen Infrarotplatten der Agfa[4]) zur Verwendung. Als Normalen dienten Neonlinien. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm$ 0,03 Å.

4. In Tabelle 1 sind die *Meßergebnisse* in der üblichen Weise, unter Angabe geschätzter Intensitäten und der Kombinationen wiedergegeben.

---

[1]) C. Runge u. F. Paschen, Ann. d. Phys. **61**, 641, 1897. — [2]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. J. H. McLeod, Phil. Mag. **4**, 486, 1927; J. C. McLennan u. M. F. Crawford, Nature **124**, 874, 1929; R. C. Gibbs u. J. E. Ruedy, Phys. Rev. **40**, 204, 1932. — [3]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **80**, 150, 1933; K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ebenda **86**, 54, 1933; J. E. Ruedy, Phys. Rev. **44**, 757, 1933. — [4]) Für die liebenswürdige Überlassung der benötigten Ultrarotplatten, sei der Agfa, Werk Wolfen, auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Außer diesen Linien traten noch Selen-Funkenlinien auf, über die an anderer Stelle berichtet wird[1]). Interferometrische Aufnahmen, die besonders zum Zwecke der Feststellung enger, mit dem Gitter nicht zu lösender Feinstrukturen, gemacht worden waren, wurden für die Wellenlängenmessung vorerst nicht weiter ausgewertet.

5. Über die nach Hund zu erwartende *Struktur des Spektrums* gibt die Tabelle 2 Aufschluß. Die zur Grenze ^4S des Selenions gehörenden Termfolgen geben zu den stärksten Kombinationslinien des Quintett- und Triplettsystems Anlaß. Zu ihnen gehören die schon von Runge und Paschen gefundenen, bis zu hohen Laufzahlen zu verfolgenden Termfolgen, die auch zur absoluten Normierung der Terme verwendet wurden. Auf eine Neuberechnung der Seriengrenze wurde verzichtet. An Stelle des von Dunz im Rowland-System gegebenen Termwertes für $5p\,(^4S)\,^5P_3$ (nach Dunz $2p_1$) 19267,09 cm^{-1} wurde der dem internationalen System entsprechende aufgerundete Wert 19268,00 cm^{-1} verwendet und an ihn alle übrigen Terme angeschlossen.

6. Der *Anschluß der Terme* erfolgte in folgender Weise: Aus dem Ausgangsterm $5p\,(^4S)\,^5P_3$ 19268,00 cm^{-1} ergeben sich unter Verwendung der konstanten Schwingungsdifferenzen der II. Nebenserie $5p\,(^4S)\,^5P_{1,2,3} - m\,s\,(^4S)\,^5S_2$ (Tabelle 3), die Terme $5p\,(^4S)\,^5P_{1,2}$ und im Anschluß hieran durch die entsprechenden Serien die übrigen Terme des zur Grenze ^4S gehörigen Quintettsystems (Tabelle 3, 4, 5).

7. Zum Ausschluß des, abgesehen von einem schon von Runge und Paschen (l. c.) beobachteten H. S.-Gliedes neu gefundenen Triplettsystems an das Quintettsystem dienten zwei in Tabelle 6 gegebene Interkombinationen, die als $5p\,(^4S)\,^5P_{1,2,3} - 5s\,(^2P)\,^3P_{0,1,2}$ und $5p\,(^4S)\,^3P_{0,1,2} - 5s\,(^2P)\,^3P_{0,1,2}$ gedeutet wurden. Von dieser unter Umständen zu ändernden Deutung wird aber der weitere Anschluß nicht berührt. Mit dem so gewonnenen Term $5p\,(^4S)\,^3P_{0,1,2}$ läßt sich die Termfolge $nd\,(^4S)\,^3D_{1,2,3}$ anschließen.

Nicht so einfach ist der Anschluß der Termfolge $np\,(^4S)\,^3P_{0,1,2}$, da das Grundglied der H. S. $5s\,(^4S)\,^3S_1 - 5p\,(^4S)\,^3P_{1,2,3}$ im noch nicht beobachteten Ultrarot ($\nu \sim 9640$ cm^{-1}) liegt. Der Anschluß gelingt aber auch hier über die ultravioletten Kombinationslinien von Gibbs und Ruedy (l. c.). Der Grundterm ist durch die Interkombination: $4p\,(^4S)\,^3P_{1,2} - 5s\,(^4S)\,^5S_2$ (80476,92) angeschlossen.

$4p\,^3P_1 - 5s\,^5S_2$: 2164,82 A, $\nu = 46193{,}2$ cm^{-1}: $4p\,^3P_1$: 76670,12 cm^{-1},
$4p\,^3P_2 - 5s\,^5S_2$: 2075,42 A, $\nu = 48183{,}0$ cm^{-1}: $4p\,^3P_2$: 78659,92 cm^{-1}.

[1]) O. Bartelt, ZS. f. Phys. 91, 444, 1934.

Tabelle 1.

Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation	Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation
1	9665,51	10 343,23		5	9297,11	10 753,08	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 5p\,(^2D)\,^3F_4$
0	9603,57	10 409,94		10	9271,08	10 783,27	$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^3P_2$
1	9595,75	10 418,42		4	9265,88	10 789,33	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3D_1$
4	9549,55	10 468,83	$4d\,(^4S)\,^5D_0 - 5p\,(^2D)\,^3D_1$	2	9262,72	10 793,00	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 5p\,(^2D)\,^3F_2$
2	9545,18	10 473,62	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 5p\,(^2D)\,^3D_1$	1	9260,85	10 795,18	$4d\,(^4S)\,^3D_3 - 5p\,(^2D)\,^3F_2$
3	9541,88	10 477,24		1	9257,38	10 799,23	$5p\,(^4S)\,^3P_0 - 4d\,(^2D)\,^3D_1$
0	9536,02	10 483,68	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 5p\,(^2D)\,^3D_2$				$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 5p\,(^2D)\,^3F_3$
00	9534,19	10 485,69	$4d\,(^4S)\,^5D_{1,3} - 5p\,(^2D)\,^3D_{1,3}$	00	9254,81	10 802,23	$5s\,(^2D)\,^3D_3 - 5p\,(^2D)\,^3D_2$
1	9527,64	10 492,90	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 5p\,(^2D)\,^3D_3$	3	9252,53	10 804,89	$4d\,(^4S)\,^5D_1 - 5p\,(^2D)\,^3F_2$
0	9463,75	10 563,75	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 5p\,(^2D)\,^3D_2$	2	9249,06	10 808,95	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 5p\,(^2D)\,^3F_3$
2	9461,92	10 565,79	$4d\,(^4S)\,^5D_3 - 5p\,(^2D)\,^3D_2$				$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^3P_2$
0	9442,54	10 587,47	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3G_3$	0	9232,39	10 828,46	$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^1P_1$
10	9432,60	10 598,63		0	9224,29	10 837,97	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3P_0$
1	9420,65	10 612,07		0	9222,29	10 840,32	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3S_1$
1	9413,70	10 619,90	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3F_3$	1	9221,34	10 841,44	$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^3D_1$
0	9411,93	10 621,90	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3D_2$	5	9218,31	10 844,95	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
1	9408,48	10 625,80	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3F_2$	2	9216,70	10 846,89	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 5d\,(^4S)\,^3D_2$
1	9406,01	10 628,59	$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^1D_2$	1	9215,48	10 848,33	$5s\,(^2D)\,^3D_3 - 5p\,(^2D)\,^1F_3$
0	9397,17	10 638,59		2	9214,30	10 849,72	$5p\,(^4S)\,^3P_0 - 4d\,(^2D)\,^3S_1$
2	9395,73	10 640,22	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3F_3$	2 u	9211,03	10 853,57	$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^1P_1$
1	9391,85	10 644,61		2 u	9210,10	10 854,67	$5p\,(^4S)\,^3P_0 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
3	9383,82	10 653,72	$5s\,(^2D)\,^3D_3 - 5p\,(^2D)\,^3P_2$				$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3S_1$
			$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^1D_2$	4	9206,19	10 859,28	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
2	9373,74	10 665,18		1	9205,31	10 860,32	
0	9357,53	10 683,65		0	9204,63	10 861,12	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_2$
1	9341,85	10 701,58	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3D_2$	6	9203,65	10 862,28	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3P_1$
0	9332,85	10 711,90					$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^3P_1$
0	9329,20	10 716,06	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3D_2$	1	9201,74	10 864,53	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_3$
0	9323,79	10 722.31	$5s\,(^2D)\,^3D_3 - 5p\,(^2D)\,^3D_3$	2	9199,81	10 866,81	$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^3D_1$
2	9303,35	10 745,87	$4d\,(^4S)\,^5D_3 - 5p\,(^2D)\,^3F_4$	1	9195,34	10 872,09	$5p\,(^4S)\,^3P_0 - 4d\,(^2D)\,^3P_1$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation	Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation
0	9191,38	10 876,78	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3P_1$ $5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^3D_3$	6	8969,82	11 145,43	$5p\,(^4S)\,^5P_1 - 5d\,(^4S)\,^5D_{0,1}$
				3	8969,42	11 145,93	$5p\,(^4S)\,^5P_1 - 5d\,(^4S)\,^5D_2$
2	9185,09	10 884,23	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 4d\,(^2D)\,^3P_2$	8	8938,30	11 184,74	
10	9181,96	10 887,93	$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^3P_1$	3	8924,36	11 202,21	
0	9173,15	10 898,39	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 4d\,(^2D)\,^3P_2$	15	8919,03	11 208,91	$5s\,(^4S)\,^5S_2 - 5p\,(^4S)\,^5P_3$
1	9152,19	10 923,35		1	8916,01	11 212,70	
00	9145 12	10 931.80	$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^3D_2$	1	8914,70	11 214,36	
1	9142,28	10 935,19		0	8872,29	11 267,96	
10	9140,93	10 936,80	$5s\,(^2D)\,^3D_1 - 5p\,(^2D)\,^3P_0$	0	8784,63	11 380,39	
1	9137,02	10 941,49		4	8742,30	11 435,50	
2	9130.71	10 949,05		1	8694,68	11 498,13	
1	9124,31	10 956,73	$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^3D_2$	2	8634,65	11 578,07	
2	9123,17	10 958,10		0	8549,92	11 692,94	
00	9112.42	10 971.02		3	8440,35	11 844,60	
1	9112,15	10 971.35		0	8417,19	11 877.19	
2	9095,15	10 991,86	$5p\,(^4S)\,^3P_1 - 5s\,(^2P)\,^3P_1$	00	8387,59	11 919,10	
2	9090,64	10 997,31	$5p\,(^4S)\,^5P_3 - 5d\,(^4S)\,^5D_2$	8	8375,39	11 936,56	
15	9088.83	10 999,50	$5p\,(^4S)\,^5P_3 - 5d\,(^4S)\,^5D_{3,4}$ $5p\,(^4S)\,^3P_2 - 5s\,(^2P)\,^3P_2$	2	8349,14	11 974,00	
				0	8341,71	11 984,66	$4d\,(^4S)\,^3D_3 - 6f\,(^4S)\,^5F$
0	9085,59	11 003,42	$5s\,(^2D)\,^3D_2 - 5p\,(^2D)\,^1F_3$	4	8340,16	11 986,88	
10	9083,38	11 006,10	$5p\,(^4S)\,^3P_2 - 5s\,(^2p)\,^3P_1$	(2)	8335,43	11 993,69	
0	9077,63	11 013,07		0	8323,75	12 010,52	$4d\,(^4S)\,^3D_3 - 6f\,(^4S)\,^3F$
00	9075,15	11 016.08		5	8309,63	12 030,93	
12	9038,78	11 060,41	$5s\,(^4S)\,^5S_2 - 5p\,(^4S)\,^5P_1$	2	8256,68	12 108,08	
1	9006,12	11 100,52	$5p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D_1$	10	8194,65	12 199,73	$4d\,(^4S)\,^5D_0 - 6f\,(^4S)\,^5F$
6	9005,80	11 100,91	$5p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D_2$	6	8191,40	12 204,57	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 6f\,(^4S)\,^5F$
5	9003,59	11 103,64	$5p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D_3$	3	8190,08	12 206,54	$4d\,(^4S)\,^5D_3 - 6f\,(^4S)\,^5F$
10	9002.14	11 105,43	$5s\,(^4S)\,^5S_2 - 5p\,(^4S)\,^5P_2$	8	8185,00	12 214,12	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 6f\,(^4S)\,^5F$
0	8984,96	11 126,66		15 u	8182,93	12 217,21	$4d\,(^4S)\,^5D_1 - 6f\,(^4S)\,^5F$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation	Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation
8	8163,00	12 247,04	$5\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 5\,s\,(^2P)\,^3P_2$	1	7506,38	13 318,34	
20	8157,67	12 254,99		2 u	7429,28	13 456,59	
8	8149,19	12 267,79	$5\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 7\,s\,(^4S)\,^5S_2$	2	7380,30	13 545,86	$4\,d\,(^4S)\,^5D_0 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
1	8128,99	12 298,27		0 u	7377,65	13 550,72	$4\,d\,(^4S)\,^5D_2 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
5	8094,60	12 350,52	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 5\,s\,(^2P)\,^3P_2$	1	7372,49	13 560,21	$4\,d\,(^4S)\,^5D_4 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
15	8093,09	12 357,41	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 5\,s\,(^2P)\,^3P_1$	2	7370,81	13 563,30	$4\,d\,(^4S)\,^5D_1 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
5	8081,01	12 371,29	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 7\,s\,(^4S)\,^5S_2$	3	7328,88	13 640,90	
6	8065,19	12 395,56	$5\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 5\,s\,(^2P)\,^3P_2$	0 u	7210,04	13 865,68	
10	8060,75	12 402,39	$5\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 5\,s\,(^2P)\,^3P_1$	2	7084,03	14 112,37	
1	8058,26	12 406,23	$4\,d\,(^4S)\,^3D_2 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$	5	7063,79	14 152,81	$5\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_2$
4	8051,67	12 416,37	$5\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 7\,s\,(^4S)\,^5S_2$	12	7061,98	14 156,44	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_{3,4}$
6	8036,25	12 440,20		3	7013,78	14 253,73	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_1$
12	8000,81	12 495,30		1	7012,69	14 255,94	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_2$
1	7967,25	12 547,93		5	7010,73	14 259,92	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_3$
2	7963,80	12 553,37	$4\,d\,(^4S)\,^3D_1 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$	2	6991,70	14 298,74	$5\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_{0,1}$
0	7947,53	12 579,07	$4\,d\,(^4S)\,^3D_1 - 6\,f\,(^4S)\,^3F$	4	6990,56	14 301,07	$5\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 6\,d\,(^4S)\,^5D_2$
10	7838,77	12 753,60		00	6947,74	14 389,21	$4\,d\,(^4S)\,^5D_1 - 8\,f\,(^4S)\,^5F$
4	7750,32	12 899,15		3	6895,40	14 498,43	
1	7696,72	12 988,98	$5\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^3D_3$	3	6888,61	14 512,72	
0	7686,10	13 006,93	$5\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 6\,d\,(^4S)\,^3D_2$	1	6835,88	14 624,67	$5\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_1$
3	7680,59	13 016,26	$5\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 6\,d\,(^4S)\,^3D_1$	3	6831,30	14 634,47	$5\,p\,(^4S)\,^3P_0 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_1$
1	7677,73	13 021,10	$5\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^3D_2$	2	6805,29	14 690,40	$5\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_2$
4	7674,76	13 026,14	$5\,p\,(^4S)\,^3P_0 - 6\,d\,(^4S)\,^3D_1$	2	6777,56	14 750,51	
3	7672,10	13 030,66	$5\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^3D_1$	1	6768,53	14 770,19	
4	7653,55	13 062,24		3	6752,07	14 806,19	
3	7592,16	13 167,82		5	6746,42	14 818,59	$5\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 8\,s\,(^4S)\,^5S_2$
8	7583,32	13 183,21		5	6699,64	14 922,06	$5\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 8\,s\,(^4S)\,^5S_2$
5	7575,00	13 197,69		5	6534,44	15 299,31	
2	7549,92	13 241,53		1	6514,36	15 346,27	$5\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 4\,d\,(^2P)\,^3F_4$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation	Intensität	λ I. Å.	ν	Klassifikation
10	6490,49	15 402,91		1	6138,47	16 286,20	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 9s\,(^4S)\,{}^5S_2$
1	6487,74	15 409,44	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 4d\,(^2P)\,{}^3F_3$	1	6121,60	16 331,08	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 9s\,(^4S)\,{}^5S_2$
2	6461,39	15 472,28	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 4d\,(^2P)\,{}^3F_2$	2	6029,10	16 581,64	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 10d\,(^4S)\,{}^3D$
2	6444,25	15 513,43	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 4d\,(^2P)\,{}^3F_3$	1	6023,83	16 596,15	$5p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 10d\,(^4S)\,{}^3D$
1	6441,42	15 520,25		4	5961,93	16 768,46	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 8d\,(^4S)\,{}^5D_4$
2	6404,53	15 609,64	$5p\,(^4S)\,{}^3P_1 - 8d\,(^4S)\,{}^3D_2$	0	5961,68	16 769,16	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 8d\,(^4S)\,{}^5D_2$
2	6401,17	15 617,84	$5p\,(^4S)\,{}^3P_0 - 8d\,(^4S)\,{}^3D_1$	1	5961,24	16 770,40	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 8d\,(^4S)\,{}^5D_3$
2	6399,99	15 620,71	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 4d\,(^2P)\,{}^3F_2$	2	5925,07	16 872,77	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 8d\,(^4S)\,{}^5D_2$
1	6399,21	15 622,62	$5p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 8d\,(^4S)\,{}^3D_1$	3	5924,73	16 873,74	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 8d\,(^4S)\,{}^5D_3$
0	6398,72	15 623,82	$5p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 8d\,(^4S)\,{}^3D_2$	3	5909,23	16 918,00	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 8d\,(^4S)\,{}^5D_2$
2	6397,67	15 626,38	$5p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 8d\,(^4S)\,{}^3D_3$	1	5753,31	17 376,49	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 9d\,(^4S)\,{}^5D$
1	6328,23	15 797,85	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 4d\,(^2P)\,{}^3P_2$	1	5617,81	17 795,60	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 10d\,(^4S)\,{}^5D$
0 u	6326,90	15 801,17	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_1$	1	5585,31	17 899,15	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 10d\,(^4S)\,{}^5D$
6	6325,58	15 804,47	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 7d\,(^4S)\,{}^5D_{3,4}$	0	5528,51	18 083,05	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 11d\,(^4S)\,{}^5D$
0	6308,77	15 846,58	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_1$	5	5374,13	18 602,50	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 6p\,(^4S)\,{}^3P_0$
1	6303,42	15 860,03	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 4d\,(^2P)\,{}^3P_0$	6	5369,91	18 617,12	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 6p\,(^4S)\,{}^3P_1$
3	6300,99	15 866,15	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 4d\,(^2P)\,{}^3P_1$	2	5365,46	18 632,56	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 6p\,(^4S)\,{}^3P_2$
1	6300,66	15 866,98	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_2$	8	4742,25	21 081,16	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 6p\,(^4S)\,{}^5P_1$
3	6286,99	15 901,48	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 4d\,(^2P)\,{}^3P_2$	20	4739,03	21 095,48	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 6p\,(^4S)\,{}^5P_2$
5	6284,45	15 907,93	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 7d\,(^4S)\,{}^5D_3$	20	4730,79	21 132,22	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 6p\,(^4S)\,{}^5P_3$
4	6283,97	15 909,12	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 7d\,(^4S)\,{}^5D_2$	1	4489,90	22 265,99	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 7p\,(^4S)\,{}^3P_0$
3	6283,18	15 911,12	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 4d\,(^2P)\,{}^3P_1$	1	4489,38	22 268,66	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 7p\,(^4S)\,{}^3P_1$
1	6269,16	15 946,70	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 4d\,(^2P)\,{}^3P_2$	1	4488,43	22 273,77	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 7p\,(^4S)\,{}^3P_2$
3	6266,24	15 954,13	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 7d\,(^4S)\,{}^5D_2$	1	4154,62	24 062,83	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 8p\,(^4S)\,{}^3P$
1	6259,83	15 970,47	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_2$	5	4013,06	24 911,63	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 7p\,(^4S)\,{}^5P_1$
2	6242,23	16 015,49	$5p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_2$	5	4011,94	24 918,53	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 7p\,(^4S)\,{}^5P_2$
1	6223,66	16 063,28	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_3$	5	4007,90	24 943,70	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 7p\,(^4S)\,{}^5P_3$
2	6183,75	16 166,95	$5p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 4d\,(^2P)\,{}^3D_3$	4 u	3733,32	26 778,22	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 8p\,(^4S)\,{}^5P$
2	6177,75	16 182,56	$5p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 9s\,(^4S)\,{}^5S_2$	2	3588,18	27 861,37	$5s\,(^4S)\,{}^5S_2 - 9p\,(^4S)\,{}^5P$

Tabelle 2.

Theoretische Struktur des SeI-Spektrums.

		^4p Grenze	^3P $4s^2\,4p^3 : {}^4S$	^1D $4s^2\,4p^3 : {}^2D$	^1S $4s^2\,4p^3 : {}^2P$
$4s^2\,4p^3$	ns		^5S, ^3S	^3D, ^1D	^3P, ^1P
	np		^5P, ^3P	^3F, ^3D, ^3P ^1F, ^1D, ^1P	^3D, ^3P, ^3S ^1D, ^1P, ^1S
	nd		^5D, ^3D	^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S ^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S	^3F, ^3D, ^3P, ^3S ^1F, ^1D, ^1P, ^1S
	nf		^5F, ^3F	^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S ^1H, ^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S	^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S ^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S

Tabelle 3.

II. Nebenserie: $5p\,(^4S)\,{}^5P_{1,2,3} - ms\,(^4S)\,{}^5S_2$.

		$5s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 30476,92	$6s\,(^4S)\,{}^5S_2$	$7s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 7000,19
$5p\,(^4S)\,{}^5P_3$ 19 268,00	λ beob.	(15) 8 919,03	1,55 μ λ ber.	(8) 8 149,19
	ν „	11 208,91	6 468 ν ber.	12 267,79
	Term	30 476,91	12 800 ber.	7 000,21
$5p\,(^4S)\,{}^5P_2$ 19 371,48	λ beob.	(10) 9 002,14		(5) 8 081,01
	ν „	11 105,43		12 371,29
	Term	30 476,91		7 000,19
$5p\,(^4S)\,{}^5P_1$ 19 416,53	λ beob.	(12) 9 038,78		(4) 8 051,67
	ν „	11 060,41		12 416,37
	Term	30 476,94		7 000,16

		$8s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 4449,42	$9s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 3085,44	$10s\,(^4S)\,{}^5S_2$ nach Runge-Paschen 2261,72	$11s\,(^4S)\,{}^5S_2$ nach Runge-Paschen 1729,30
$5p\,(^4S)\,{}^5P_3$ 19 268,00	λ beob.	(5) 6 746,42	(2) 6 177,75	5 878,66	5 700,10
	ν „	14 818,59	16 182,56	17 005,98	17 538,70
	Term	4 449,41	3 085,44	2 262,02	1 729,30
$5p\,(^4S)\,{}^5P_2$ 19 371,48	λ beob.	(5) 6 699,64	(1) 6 138,47	5 842,88	5 666,73
	ν „	14 922,06	16 286,20	17 110,12	17 642,18
	Term	4 449,42	3 085,28	2 261,36	1 729,30
$5p\,(^4S)\,{}^5P_1$ 19 416,53	λ beob.	(fällt mit	(1) 6 121,60	5 827,68	5 652,40
	ν „	6678 Ne-He	16 331,08	17 154,74	17 686,70
	Term	zusammen)	3 085,45	2 261,79	1 729,83

Tabelle 4. I. Nebenserie $5p\,(^4S)\ ^5P_{1,2,3} - n\,d\,(^4S)\ ^5D_{0,1,2,3,4}$
$5p\,(^4S)\ ^5P_{1,2,3} - 4\,d\,(^4S)\ ^5D_{0,1,2,3,4}$ liegt bei $\nu \approx 2700\,\mathrm{cm}^{-1}$.

		$5d\,(^4S)$			
		$^5D_{0,1}$ 8271,10	$^5D_2$ 8270,61	$^5D_3$ 8267,84	$^5D_4$ 8268,50
$5p\,(^4S)\ ^5P_3$ 19 268,00	ν beob.		(2) 10 997,31	[(15) 10 999,50	(15) 10 999,50
	Term		8 270,69	8 268,50]	8 268,50
$5p\,(^4S)\ ^5P_2$ 19 371,48	ν beob.	(1) 11 100,52	(6) 11 100,91	(5) 11 103,64	
	Term	8 270,96	8 270,57	8 267,84	
$5p\,(^4S)\ ^5P_1$ 19 416,53	ν beob.	(6) 11 145,43	(3) 11 145,93		
	Term	8 271,10	8 270,60		

		$6d\,(^4S)$			
		$^5D_{0,1}$ 5117,77	$^5D_2$ 5115,50	$^5D_3$ 5111,56	$^5D_4$ 5111,56
$5p\,(^4S)\ ^5P_3$ 19 268,00	ν beob.		(5) 14 152,81	[(12) 14 156,44	(12) 14 156,44
	Term		5 115,19	5 111,56]	5 111,56
$5p\,(^4S)\ ^5P_2$ 19 371,48	ν beob.	(3) 14 253,73	(1) 14 255,94	(5) 14 259,92	
	Term	5 117,75	5 115,54	5 111,56	
$5p\,(^4S)\ ^5P_1$ 19 416,53	ν beob.	(2) 14 298,74	(4) 14 301,07		
	Term	5 117,79	5 115,46		

		$7d\,(^4S)$				
		$^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$ 3462,38	$^5D_3$ 3463,54	$^5D_4$ 3463,54
$5p\,(^4S)\ ^5P_3$ 19 268,00	ν beob.			?	[(6) 15 804,47	(6) 15 804,47
	Term				3 463,53]	3 463,53
$5p\,(^4S)\ ^5P_2$ 19 371,48	ν beob.		?	(4) 15 909,12	(5) 15 907,93	
	Term			3 462,36	3 463,55	
$5p\,(^4S)\ ^5P_1$ 19 416,53	ν beob.	?	?	(3) 15 954,13		
	Term			3 462,40		

		$8d\,(^4S)$				
		$^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$ 2498,7	$^5D_3$ 2497,7	$^5D_4$ 2499,5
$5p\,(^4S)\ ^5P_3$ 19 268,00	ν beob.			(0) 16 769,16	(1) 16 770,40	(4) 16 768,46
	Term			2 498,84	2 497,60	2 499,54
$5p\,(^4S)\ ^5P_2$ 19 371,48	ν beob.		?	(2) 16 872,77	(3) 16 873,74	
	Term			2 498,71	2 497,74	
$5p\,(^4S)\ ^5P_1$ 19 416,53	ν beob.	?	?	(3) 16 918,00		
	Term			2 498,53		

Tabelle 4 (Fortsetzung)

		9 d (^4S) ^5D 1891,5	10 d (^4S) ^5D 1472,4	11 d (^4S) ^5D 1185,0
5 p (^4S) $^5P_3$ 19 268,00	ν beob.	(1) 17 376,49	(1) 17 795,60	(0) 18 083,05
	Term	1 891,51	1 472,40	1 184,95
5 p (^4S) $^5P_2$ 19 371,48	ν beob.	?	(1) 17 899,15	?
	Term		1 472,33	
5 p (^4S) $^5P_1$ 19 416,53	ν beob.	?	?	?
	Term			

Tabelle 5. Hauptserie: 5 s (^4S) $^5S_2$ — n p (^4S) $^5P_{1,2,3}$

		5 p (^4S)		
		$^5P_1$ 19 416,51	$^5P_2$ 19 371,49	$^5P_3$ 19 268,00
5 s (^4S) $^5S_2$ 30 476,92	ν beob.	(12) 11 060,41	(10) 11 105,43	(15) 11 208,91
	Term	19 416,51	19 371,49	19 268,01

		6 p (^4S)		
		$^5P_1$ 9395,76	$^5P_2$ 9381,44	$^5P_3$ 9344,70
5 s (^4S) $^5S_2$ 30 476,92	ν beob.	(8) 21 081,16	(20) 21 095,48	(20) 21 132,22
	Term	9 395,76	9 381,44	9 344,70

		7 p (^4S)		
		$^5P_1$ 5565,29	$^5P_2$ 5558,39	$^5P_3$ 5533,22
5 s (^4S) $^5S_2$ 30 476,92	ν beob.	(5) 24 911,63	(5) 24 918,53	(5) 24 943,70
	Term	5 565,29	5 558,39	5 533,22

		8 p (^4S) ^5P 3698,70	9 p (^4S) ^5P 2615,55
5 s (^4S) $^5S_2$ 30 476,92	ν beob.	(4 u) 26 778,22	(2) 27 861,37
	Term	3 698,70	2 615,55

Tabelle 6. Interkombination zum Anschluß des Triplettsystems 5 p (^4S) $^5P_{1,2,3}$ $^3P_{0,1,2}$ — 5 s (^2P) $^3P_{0,1,2}$

		5 s (^2P)		
		$^3P_1$ 7014,14	$^3P_2$ 7020,96	$^3P_0$
5 p (^4S) $^5P_3$ 19 268,00	ν beob.		(8) 12 247,04	
	Term		7 020,96	
5 p (^4S) $^5P_2$ 19 371,48	ν beob.	(15) 12 357,41	(5) 12 350,52	
	Term	7 014,07	7 020,96	
5 p (^4S) $^5P_1$ 19 416,53	ν beob.	(10) 12 402,39	(6) 12 395,56	
	Term	7 014,14	7 020,97	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

		$5s\,(^2P)$		
		$^3P_1$ 7014,14	$^3P_2$ 7020,96	$^3P_0$
$5p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 020,30	ν beob.	(10) 11 006,10	(15) 10 999,50	
	Term	7 014,20	7 020,80	
$5p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 015,80	ν beob.	?		
	Term			
$5p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 006,00	ν beob.	(2) 10 991,86		
	Term	7 014,14		

Tabelle 7.

I. Nebenserie: $5p\,(^4S)\,^3P_{0,1,2} - nd\,(^4S)\,^3D_{1,2,3}$;
$5p\,(^4S)\,^3P_{0,1,2} - 4d\,(^4S)\,^3D_{1,2,3}$ liegt $\approx$ bei 1000 cm^{-1}.

		$5d\,(^4S)$		
		$^3D_1$ 7161,07	$^3D_2$ 7159,15	$^3D_3$ 7155,77
$5p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 020,30	ν beob.	(4) 10 859,28	(0) 10 861,12	(1) 10 864,53
	Term	7 161,02	7 159,18	7 155,77
$5p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 015,80	ν beob.	(2u) 10 854,67		
	Term	7 161,13		
$5p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 006,00	ν beob.	(5) 10 844,95	(2) 10 846,89	
	Term	7 161,05	7 159,11	

		$6d\,(^4S)$		
		$^3D_1$ 4989,68	$^3D_2$ 4999,14	$^3D_3$ 5031,32
$5p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 020,30	ν beob.	(3) 13 030,66	(1) 13 021,10	(1) 12 988,98
	Term	4 989,64	4 999,20	5 031,32
$5p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 015,80	ν beob.	(4) 13 026,14		
	Term	4 989,66		
$5p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 006,00	ν beob.	(3) 13 016,26	(0) 13 006,93	
	Term	4 989,74	4 999,07	

		$7d\,(^4S)$		
		$^3D_1$ 3381,33	$^3D_2$ 3329,90	$^3D_3$
$5p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 020,30	ν beob.	?	(2) 14 690,40	?
	Term		3 329,90	
$5p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 015,80	ν beob.	(3) 14 634,47		
	Term	3 381,33		
$5p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 006,00	ν beob.	(1) 14 624,67	?	
	Term	3 381,33		

		8 d (^4S)		
		$^3D_1$ 2397,82	$^3D_2$ 2396,42	$^3D_3$ 2393,92
5 p (^4S) $^3P_2$ 18 020,30	ν beob.	(1) 15 622,62	(0) 15 623,82	(2) 15 626,38
	Term	2 397,68	2 396,48	2 393,92
5 p (^4S) $^3P_0$ 18 015,80	ν beob.	(2) 15 617,84		
	Term	2 397,96		
5 p (^4S) $^3P_1$ 18 006,00	ν beob.	?	(2) 15 609,64	
	Term		2 396,36	

		10 d (^4S) ^3D 1424,25
5 p (^4S) $^3P_2$ 18 020,30	ν beob.	(1) 16 596,15
	Term	1 424,15
5 p (^4S) $^3P_0$ 18 015,80	ν beob.	?
	Term	
5 p (^4S) $^3P_1$ 18 006,00	ν beob.	(2) 16 581,64
	Term	1 424,36

Tabelle 8. Hauptserie: 5 s (^4S) $^3S_1$ — n p (^4S) $^3P_{0,1,2}$

		6 p (^4S) ^3P		
		$^3P_0$ 9059,57	$^3P_1$ 9044,95	$^3P_2$ 9029,51
5 s (^4S) $^3S_1$ 27 662,07	ν beob.	(5) 18 602,50	(6) 18 617,12	(2) 18 632,56
	Term	9 059,57	9 044,95	9 029,51

		7 p (^4S) ^3P		
		$^3P_0$ 5396,08	$^3P_1$ 5393,41	$^3P_2$ 5388,30
5 s (^4S) $^3S_1$ 27 662,07	ν beob.	(1) 22 265,99	(1) 22 268,66	(1) 22 273,77
	Term	5 396,08	5 393,41	5 388,30

		8 p (^4S) ^3P 3599,24
5 s (^4S) $^3S_1$ 27 662,07	ν beob.	(1) 24 062,83
	Term	3 599,24

Tabelle 9. 4 d (^4S) $^3D_{1,2,3}$ — 6 f (^4S) $^5F_{1,2,3,4,5}$ $^3F_{2,3,4}$

		4 d (^4S)		
		$^3D_1$ 16 979,00	$^3D_2$ 16 831,86	$^3D_3$ 16 410,29
6 f (^4S) ^5F 4425,63	ν beob.	(2) 12 553,37	(1) 12 406,23	(0) 11 984,66
	Term	4 425,63	4 425,63	4 425,63
6 f (^4S) ^3F 4399,85	ν beob.	(0) 12 579,07	?	(0) 12 010,52
	Term	4 399,93		4 399,77

Tabelle 10. Bergmann-Serie: $4d\,(^4S)\,{}^5D_{0,1,2,3,4} - nf\,(^4S)\,{}^5F_{1,2,3,4,5}$.

		$4d\,(^4S)$				
		$^5D_0$ 16625,36	$^5D_2$ 16630,15	$^5D_3$ 16632,17	$^5D_4$ 16639,38	$^5D_1$ 16641,88
$6f\,(^4S)\,{}^5F$ 4425,63	ν beob.	(10) 12 199,73	(6) 12 204,57	(3) 12 206,54	(8) 12 214,12	(15 u) 12 217,21
	Term	16 625,36	16 630,20	16 632,17	16 639,75	16 642,84
$7f\,(^4S)\,{}^5F$ 3079,50	ν beob.	(2) 13 545,86	(0u) 13 550,72	?	(1) 13 560,21	(2) 13 563,30
	Term	3 079,50	3 079,43		3 079,17	3 078,58
$8f\,(^4S)\,{}^5F$ 2252,67	ν beob.					(00) 14 389,21
	Term					2 252,67

Tabelle 11.

$5p\,(^4S)\,{}^3P_{0,1,2} - 4d\,(^2D)\,{}^3G_{3,4,5}\,{}^3F_{2,3,4}\,{}^3D_{1,2,3}\,{}^3P_{0,1,2}\,{}^3S_1$

		$5p\,(^4S)$		
		$^3P_2$ 18020,30	$^3P_0$ 10815,80	$^3P_1$ 18006,00
$4d\,(^2D)\,{}^3S_1$ 7165,68	ν beob.	(2u) 10 854,67	(2) 10 849,72	(0) 10 840,32
	Term	7 165,63	7 166,08	7 165,68
$4d\,(^2D)\,{}^3P_0$ 7168,03	ν beob.			(0) 10 837,97
	Term			7 168,03
$4d\,(^2D)\,{}^3P_1$ 7143,71	ν beob.	(0) 10 876,78	(1) 10 872,09	(6) 10 862,28
	Term	7 143,52	7 143,71	7 143,72
$4d\,(^2D)\,{}^3P_2$ 7121,85	ν beob.	(0) 10 898,39		(2) 10 884,23
	Term	7 121,91		7 121,77
$4d\,(^2D)\,{}^3D_3$ 7398,40	ν beob.	(0) 10 621,90		
	Term	7 398,40		
$4d\,(^2D)\,{}^3D_2$ 7304,33	ν beob.	(0) 10 716,06		(1) 10 701,58
	Term	7 304,24		7 304,42
$4d\,(^2D)\,{}^3D_1$ 7216,64	ν beob.	?	(1) 10 799,23	(4) 10 789,33
	Term		7 216,57	7 216,67
$4d\,(^2D)\,{}^3F_4$	ν beob.			
	Term			
$4d\,(^2D)\,{}^3F_3$ 7400,40	ν beob.	(1) 10 619,90		
	Term	7 400,40		
$4d\,(^2D)\,{}^3F_2$ 7380,15	ν beob.	(2) 10 640,22		(1) 10 625,80
	Term	7 380,08		7 380,20
$4d\,(^2D)\,{}^3G_3$ 7432,83	ν beob.	(0) 10 587,47		
	Term	7 432,83		
$4d\,(^2D)\,{}^3G_{4,5}$	ν beob.			
	Term			

Tabelle 12.

$4d\,(^4S)\,{}^5D_{0,1,2,3,4} - 5p\,(^2D)\,{}^3D_{1,2,3}\,{}^3F_{2,3,4}$

		$4d\,(^4S)$				
		$^5D_0$ 16 625,36	$^5D_2$ 16 630,15	$^5D_3$ 16 632,17	$^5D_4$ 16 639,38	$^5D_1$ 16 641,88
$5p\,(^2D)\,{}^3D_1$ 6156,53	ν beob.	(4) 10 468,83	(2) 10 473,62			(00) 10 485,69
	Term	6 156,53	6 156,53			6 156,19
$5p\,(^2D)\,{}^3D_3$ 6146,48	ν beob.		(0) 10 483,68	(00) 10 485,69	(1) 10 492,90	
	Term		6 146,47	6 146,48	6 146,48	
$5p\,(^2D)\,{}^3D_2$ 6066,39	ν beob.		(0) 10 563,75	(2) 10 565,79		?
	Term		6 066,40	6 066,38		
$5p\,(^2D)\,{}^3F_4$ 5886,30	ν beob.			(2) 10 745,87	(5) 10 753,08	
	Term			5 886,30	5 886,30	
$5p\,(^2D)\,{}^3F_2$ 5837,03	ν beob.		(2) 10 793,00	(1) 10 795,18		(3) 10 804,89
	Term		5 837,15	5 836,99		5 836,99
$5p\,(^2D)\,{}^3F_3$ 5830,6	ν beob.		(1) 10 799,23	?	(2) 10 808,95	
	Term		5 830,92		5 830,43	

Tabelle 13.

$5s\,(^2D)\,{}^3D_{1,2,3} - 5p\,(^2D)\,{}^3P_{0,1,2}\,{}^3D_{1,2,3}\,{}^1P_1\,{}^1D_2\,{}^1F_3$

		$5s\,(^2D)$		
		$^3D_3$ 16 868,60	$^3D_1$ 16 998,07	$^3D_2$ 17 023,27
$5p\,(^2D)\,{}^3P_2$ 6214,80	ν beob.	(3) 10 653,72	(10) 10 783,27	(2) 10 808,95
	Term	16 868,52	16 998,07	17 023,75
$5p\,(^2D)\,{}^3P_1$ 6135,55	ν beob.		(6) 10 862,28	(10) 10 887,93
	Term		16 997,83	17 023,48
$5p\,(^2D)\,{}^3P_0$ 6061,27	ν beob.		(10) 10 936,80	
	Term		16 998,07	
$5p\,(^2D)\,{}^3D_1$ 6156,53	ν beob.		(1) 10 841,44	(2) 10 866,81
	Term		16 997,97	17 023,34
$5p\,(^2D)\,{}^3D_3$ 6146,48	ν beob.	(0) 10 722,31		(0) 10 876,78
	Term	16 868,79		17 023,26
$5p\,(^2D)\,{}^3D_2$ 6066,39	ν beob.	(00) 10 802,23	(00) 10 931,80	(1) 10 956,73
	Term	16 868,62	16 998,19	17 023,12

Tabelle 13 (Fortsetzung).

		$5s\,(^2D)$		
		$^3D_3$ 16 868,60	$^3D_1$ 16 998,07	$^3D_2$ 17 023,27
$5p\,(^3D)\,^1P_1$ 6169,64	ν beob.		(0) 10 828,46	(2 u) 10 853,57
	Term		16 998,10	17 023,21
$5p\,(^3D)\,^1D_2$ 6369,50	ν beob.	?	(1) 10 628,59	(3) 10 653,72
	Term		16 998,09	17 023,22
$5p\,(^3D)\,^1F_3$ 6020,11	ν beob.	(1) 10 848,33		(0) 11 003,42
	Term	16 868,44		17 023,53

Tabelle 14.

$5p\,(^4S)\,^5P_{1,2,3} - 4d\,(^3P)\,^3P_{0,1,2}\,^3D_{1,2,3}\,^3F_{2,3,4}$

		$5p\,(^4S)$		
		$^5P_1$ 19 416,53	$^5P_2$ 19 371,48	$^5P_3$ 19 268,00
$4d\,(^3P)\,^3P_0$ 3556,53	ν beob.	(1) 15 860,03		
	Term	3 556,53		
$4d\,(^3P)\,^3P_1$ 3505,37	ν beob.	(3) 15 911,12	(3) 15 866,15	
	Term	3 505,41	3 505,33	
$4d\,(^3P)\,^3P_2$ 3470,00	ν beob.	(1) 15 946,70	(3) 15 901,48	(1) 15 797,85
	Term	3 469,83	3 470,00	3 470,15
$4d\,(^3P)\,^3D_1$ 3570,1	ν beob.	(0) 15 846,58	(0 u) 15 801,17	
	Term	3 569,95	3 570,31	
$4d\,(^3P)\,^3D_2$ 3401,02	ν beob.	(2) 16 015,49	(1) 15 970,47	(1) 15 866,98
	Term	3 401,04	3 401,01	3 401,02
$4d\,(^3P)\,^3D_3$ 3204,6	ν beob.		(2) 16 166,95	(1) 16 063,28
	Term		3 204,53	3 204,72
$4d\,(^3P)\,^3F_2$ 3795,82	ν beob.	(2) 15 620,71	?	(2) 15 472,28
	Term	3 795,82		3 795,72
$4d\,(^3P)\,^3F_3$ 3858,56	ν beob.		(2) 15 513,43 *)	(1) 15 409,44
	Term		3 858,05	3 858,56
$4d\,(^3P)\,^3F_4$ 3921,73	ν beob.			(1) 15 346,27
	Term			3 921,73

*) Linie ist doppelt.

Tabelle 15.

Termtabelle des Selenbogenspektrums Se I.

$4s^2\,4p^3$	$4p$	$^3P_2$: 78659,92 $^3P_1$: 76670,12 $^3P_0$: 76125,27	$^1D_2$: 69083	$^1S_0$: 55289
		Grenze $4s^2\,4p^3$: ^4S	Grenze $4s^2\,4p^3$: ^2D	Grenze $4s^2\,4p^3$: ^2P
	$4d$	$^5D_1$: 16 641,88 $^5D_4$: 16 639,38 $^5D_3$: 16 632,17 $^5D_2$: 16 630,15 $^5D_0$: 16 625,36 $^3D_1$: 16 979,00 $^3D_2$: 16 831,86 $^3D_3$: 16 410,29	$^3G_3$: 7 432,83? $^3G_{4,5}$: — $^3F_4$: — $^3F_3$: 7 400,40? $^3F_2$: 7 380,15 $^3D_3$: 7 398,40? $^3D_2$: 7 304,33 $^3D_1$: 7 216,64 $^3P_0$: 7 168,03? $^3P_1$: 7 143,71 $^3P_2$: 7 121,85 $^3S_1$: 7 165,68	$^3F_2$: 3921,73? $^3F_3$: 3858,56 $^3F_2$: 3795,82 $^3D_1$: 3570,1 $^3D_2$: 3401,02 $^3D_3$: 3204,6 $^3P_0$: 3556,53? $^3P_1$: 3505,37 $^3P_2$: 3470,00
	$5s$	$^5S_2$: 30 476,92 $^3S_1$: 27 662,07	$^3D_2$: 17 023,27 $^3D_1$: 16 998,07 $^3D_3$: 16 868,60 $^1D_2$: —	$^3P_2$: 7020,96 $^3P_1$: 7014,14 $^3P_0$: — $^1P_1$: —
	$5p$	$^5P_1$: 19 416,53 $^5P_2$: 19 371,48 $^5P_3$: 19 268,00 $^3P_2$: 18 020,30 $^3P_0$: 18 015,80 $^3P_1$: 18 006,00	$^3P_2$: 6 214,80 $^3P_1$: 6 135,55 $^3P_0$: 6 061,27? $^3D_1$: 6 156,53 $^3D_3$: 6 146,48 $^3D_2$: 6 066,39 $^3F_4$: 5 886,30 $^3F_2$: 5 837,03 $^3F_3$: 5 830,6 $^1D_2$: 6 369,50 $^1P_1$: 6 169,64 $^1F_3$: 6 020,11	

Tabelle 15 (Fortsetzung).

5 *d*	$^5D_0$: 8 271,10 $^5D_1$: 8 271,10 $^5D_2$: 8 270,61 $^5D_4$: 8 268,50 $^5D_3$: 8 267,84 $^3D_1$: 7 161,07 $^3D_2$: 7 159,15 $^3D_3$: 7 155,77
5 *f*	^5F : 6 900 ber. ^3F : —
6 *s*	$^5S_2$: 12 800 ber. $^3S_1$: —
6 *p*	$^5P_1$: 9 395,76 $^5P_2$: 9 381,44 $^5P_3$: 9 344,70 $^3P_0$: 9 059,57 $^3P_1$: 9 044,95 $^3P_2$: 9 029,51
6 *d*	$^5D_{0,1}$: 5 117,77 $^5D_2$: 5 115,50 $^5D_{3,4}$: 5 111,56 $^3D_3$: 5 031,32 $^3D_2$: 4 999,14 $^3D_1$: 4 989,68
6 *f*	^5F : 4 425,63 ^3F : 4 399,85
7 *s*	$^5S_2$: 7 000,19 $^3S_1$: —
7 *p*	$^5P_1$: 5 565,29 $^5P_2$: 5 558,39 $^5P_3$: 5 533,22 $^3P_0$: 5 396,08 $^3P_1$: 5 393,41 $^3P_2$: 5 388,30
7 *d*	$^5D_{3,4}$: 3463,54 $^5D_2$: 3462,38 $^3D_1$: 3381,33 $^3D_2$: 3329,95 $^3D_3$: —
7 *f*	^5F : 3079,50
8 *s*	$^5S_2$: 4449,42
8 *p*	^5P : 3698,70 ^3P : 3599,24
8 *d*	$^5D_2$: 2498,7 $^5D_3$: 2497,7 $^5D_4$: 2499,5 $^3D_1$: 2397,82 $^3D_2$: 2396,42 $^3D_3$: 2393,92
8 *f*	^5F : 2252,67
9 *s*	$^5S_2$: 3085,44 $^3S_1$: —
9 *p*	^5P : 2615,55
9 *d*	^5D : 1891,5
10 *s*	$^5S_2$: 2261,72
10 *p*	nicht beobachtet
10 *d*	^5D : 1472,4 ^3D : 1424,3
11 *s*	$^5S_2$: 1729,30
11 *p*	nicht beobachtet
11 *d*	^5D : 1185,0

Durch die Kombinationen $4p\,^3P_{1,2} - 5s\,(^4S)\,^3S_1$ ergibt sich der Term $5s\,(^4S)\,^3S_1$ zu 27662,07 cm^{-1} und durch $4p\,^3P_0 - 5s\,(^4S)\,^3S_1$ der Term $4p\,^3P_0$ zu 76125,27 cm^{-1}.

$4p\,^3P_1 - 5s\,^3S_1$: 2040,48 A, $\nu = 49008{,}1$ cm^{-1}: $5s\,^3S_1$: 27662,02 cm^{-1},
$4p\,^3P_2 - 5s\,^3S_1$: 1960,87 A, $\nu = 50997{,}8$ cm^{-1}: $5s\,^3S_1$: 27662,12 cm^{-1}.

Der Anschluß der Termfolge $np\,(^4S)\,^3P_{0,1,2}$ ist aus Tabelle 8 zu entnehmen.

Der Term $4d\,(^4S)\,{}^3D_{1,2,3}$ ist aus einer von Gibbs und Ruedy gegebenen Kombination $4p\,{}^3P_{0,1,2} - 4d\,(4S)\,{}^3D_{1,2,3}$ anzuschließen. Hierbei wurde der von Gibbs und Ruedy mitgeteilte Termwert $4d\,(^4S)\,{}^3D_1$ 16979 als 16979,00 eingesetzt und die zwei weiteren Terme $4d\,{}^3D_{2,3}$ aus dem von uns genauer, als es im äußersten Ultraviolett möglich ist, beobachteten Differenzen erschlossen. So ergeben sich auch die in Tabelle 9 angegebenen $6f\,F$-Terme. Obgleich bei der verwendeten Dispersion keine Aufspaltung der F-Terme wahrzunehmen ist, so wurde trotzdem der Anschluß der $4d\,{}^5D$-Terme nicht aus dem in Tabelle 10 gegebenen Multiplett $4d\,{}^5D - 6f\,{}^5F$ vorgenommen, vielmehr aus diesem nur der zu einer einfachen Linie Anlaß gebende Term $4d\,{}^5D_0$ berechnet und die übrigen Terme ${}^5D_{1,2,3,4}$ aus den Schwingungsdifferenzen des in Tabelle 12 mitgeteilten Multipletts ermittelt.

8. Die auf den ^2D-Term des Selenions aufbauenden Terme ergeben sich durch entsprechende Kombinationen mit Termen des ^4S-Systems (Tabelle 11, 12). Der Term $5s\,(^2D)\,{}^3D_{1,2,3}$ wird durch die Kombination $5s\,(^2D)\,{}^3D_{1,2,3}$ nach $5p\,(^2D)\,{}^3D_{1,2,3}$ bestimmt und daraus die übrigen in Tabelle 13 gegebenen Terme, die auf ^2D aufbauen.

9. Einige zur ^2P-Grenze des Ions gerechnete Terme sind durch die in Tabelle 14 gegebenen Kombinationen an das ^4S-System angeschlossen.

10. In der Tabelle 15 ist eine Zusammenstellung der gesamten gefundenen Terme gegeben. Einige dieser Terme sind, sofern sie sich nicht durch mehrere Kombinationen stützen lassen, mit einem Fragezeichen versehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Überlassung einer elektrischen Rechenmaschine, die für die Wellenlängenberechnung fast unentbehrlich geworden ist, herzlich zu danken.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, August 1934.

Zur Kenntnis des Selen-Funkenspektrums Se II.

Von **O. Bartelt** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 18. August 1934.)

Es werden Wellenlängenmessungen von Funkenlinien des Selens mitgeteilt. Ein großer Teil dieser Linien wurde eingeordnet und die tiefsten der nach der Termsystematik von Hund geforderten Terme bestimmt. Die Terme konnten nicht absolut normiert werden, sondern wurden auf den tiefsten Term $5\,s^2\,5\,p^3\,{}^4S$ bezogen, der willkürlich Null gesetzt wurde.

1. Bei der Untersuchung des Schwefelspektrums hatte sich gezeigt[1]), daß bei der Anregung von Schwefeldampf mit einer kondensierten Entladung neben den Bogenlinien auch die Funkenlinien stark auftreten. Auf Grund dieser Erfahrungen war zu erwarten, daß bei der Anregung von Selendampf unter gleichen Verhältnissen, auch das Selenfunkenspektrum stark erzeugt werden konnte.

Das I. Funkenspektrum des Selens ist noch nicht analysiert. In einer kurzen Notiz teilen K. R. Rao und S. G. Krishnamurti[2]) lediglich die drei tiefsten Kombinationslinien mit. In einer vorläufigen Mitteilung[3]) gab der Verfasser die tiefsten Terme des Quartettsystems und einige Terme des Dublettsystems an.

2. Die Anregung des Selendampfes erfolgte mit einer kondensierten Entladung, die schon an anderer Stelle beschrieben wurde[4]). Zur Kontrolle der Zuordnung der Linien zu den einzelnen Ionisationsstufen wurde das Spektrum auch bei Anregung mit einer elektrodenlosen Ringentladung untersucht. In einer mit aufgeschmolzenen Planfenstern versehenen Quarzröhre (Länge 17 cm; Durchmesser 4 cm) befand sich kristallisches Selen. Als Füllgas diente, wie bei der kondensierten Entladung, Helium, das auf die bekannte Art gereinigt war. Um zu vermeiden, daß das Selen aus der Entladung herausdestilliert, wurden die Fenster ebenso wie das zur Pumpe führende Rohr durch elektrische Öfen auf etwa 700° geheizt.

3. Das Spektrum wurde mit einem Konkavgitter von 3 m Krümmungsradius (mittlerer Maßstab 5,7 Å/mm) aufgenommen. Als Normalen wurden Neonlinien benutzt. Zum Auswerten stand ein Komparator von Zeiss und eine Rechenmaschine Mercedes Euklid zur Verfügung.

---

[1]) O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **86**, 77, 1933. — [2]) K. R. Rao u. S. G. Krishnamurti, Nature **133**, 328, 1934. — [3]) O. Bartelt, Naturwissensch. **22**, 291, 1934. — [4]) K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **86**, 54, 1933.

4. In Tabelle I sind die gemessenen Linien mit ihren Intensitäten, Wellenzahlen und Zuordnungen, soweit sie sich aus der Analyse ergaben, zusammengestellt. Da bei den Aufnahmen auch die Bogenlinien stark auftreten, war eine einwandfreie Trennung zwischen Bogenlinien und Linien der Funkenspektren nicht immer möglich. Diese Linien sind durch ein + hinter der Wellenlänge gekennzeichnet und werden auch in der Tabelle Bogenlinien des Selens[1]) geführt.

5. Die theoretisch zu erwartende Struktur des Se II-Spektrums zeigt Tabelle 2. Die Kombinationen zwischen den zur Grenze ^3P des doppelt ionisierten Selens gehenden Termen geben Anlaß zu den stärksten Linien. Da das Spektrum bisher nur bis 3500 Å photographiert wurde, konnten keine fortlaufenden Serien beobachtet und somit auch keine Serienrechnung durchgeführt werden. Der *tiefste* Term $4\,s^2\,4\,p^3\,4\,S_{3/2}$ wurde willkürlich Null gesetzt und darauf die anderen Terme bezogen. Dementsprechend müßten alle Termwerte mit negativen Zeichen versehen werden, worauf aber der Einfachheit halber verzichtet wurde.

6. Der Anschluß der einzelnen Terme ist aus den Tabellen eindeutig zu entnehmen. Der Term $5\,s\,(^3P)\,^4P_{1/2} = 95270{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$ wurde als Anschlußterm für sämtliche weiteren Kombinationen benutzt. Durch die in Tabelle 3 zusammengestellten Multiplette sind sowohl die Terme $5\,s\,(^3P)\,^4P_{3/2}$ und $^4P_{5/2}$, als auch die Terme $5\,p\,(^3P)\,^4S\,^4P\,^4D$ festgelegt. An diese Terme werden nun, wie die Tabellen 4, 5 und 6 zeigen, die Terme der Konfiguration $4\,d\,(^3P)$ bzw. $5\,d\,(^3P)$ angeschlossen. Die Terme $4\,f\,(^3P)\,^4D\,^4F\,^4G$ werden durch Kombination mit $4\,d\,(^3P)\,^4F$ (Tabelle 7) ermittelt. Die Kombination $4\,f\,(^3P) - 5\,d\,(^3P)$ tritt nur sehr schwach auf, deshalb sind diese Kombinationslinien nur in der Wellenlängentabelle geführt, wo sie durch ein * hinter der Kombination gekennzeichnet sind[2]).

Die in Tabelle 8 zusammengestellten Multiplette gestatten schließlich noch den Anschluß der Terme $6\,s\,(^3P)\,^4P_{1/2\ 3/2\ 5/2}$ an die Terme $5\,p\,(^3P)$.

7. Die Terme des *Dublettsystems* werden durch die in Tabelle 9 wiedergegebenen Kombinationen $5\,s\,(^3P)\,^2P - 5\,p\,(^3P)\,^4S\,^4P\,^4D$ an die Terme des Quartettsystems angeschlossen. An den Term $5\,s\,(^3P)\,^2P$ werden, wie Tabelle 10 zeigt, die Terme der Konfiguration $5\,p\,(^3P)^2$ und daran durch die in Tabelle 11 wiedergegebenen Multiplette die Terme $5\,d\,(^3P)\,^2S\,^2P\,^2D\,^2F$ angeschlossen.

---

[1]) K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **91**, 427, 1934. — [2]) Alle nicht in den Tabellen geführten Kombinationen zwischen bekannten Termen sind ebenfalls durch ein * gekennzeichnet.

Tabelle 1. Wellenlängentabelle Se II.

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
3	9733,72	10 228,71	$5s\ (^1D)\ ^2D_{5/2} - 5p\ (^3P)\ ^2D_{3/2}$	0	8872,29 +	11 267,96	
1	9665,51 +	10 343,23		0	8784,63 +	11 380,39	
0	9603,57 +	10 409,94		4	8742,30 +	11 435,50	
1	9595,75 +	10 418,42		1	8694,68 +	11 498,13	
3	9541,88 +	10 477,24		0 u	8638,51	11 572,90	$4d\ (^3P)\ ^4P_{3/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{5/2}$
1	9507,73	10 514,87	$4d\ (^3P)\ ^4P_{1/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{1/2}$	2	8634,65 +	11 578,07	
0	9447,08	10 582,35	$4d\ (^3P)\ ^4P_{3/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{1/2}$	00	8568,41	11 667,58	$4d\ (^3P)\ ^4P_{5/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{5/2}$
0	9397,17 +	10 638,59		0	8549,92 +	11 692,94	
1	9391,85 +	10 644,61		3	8440,35 +	11 844,60	
0	9357,53 +	10,683,65		0	8417,19 +	11 877,19	
0	9332,85 +	10 711,90		00	8387,59 +	11 919,10	
1	9215,48	10 848,33	$4d\ (^3P)\ ^4P_{1/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{3/2}$	8	8375,39 +	11 936,56	
1	9205,31 +	10 860,32		2 u	8361,99	11 955,59	$5p\ (^3P)\ ^4D_{7/2} - Y_{5/2}$
1	9158,81	10 915,45	$4d\ (^3P)\ ^4P_{3/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{3/2}$	2	8349,14 +	11 974,00	
1	9152,19 +	10 923,35		4	8340,16 +	11 986,88	
1	9142,28 +	10 935,19		2	8335,43 +	11 993,69	
2	9130,71 +	10 949,05		0	8314,90	12 023,30	$4d\ (^3P)\ ^4D_{7/2} - 4f\ (^3P)\ ^4D_{5/2}^*$
00	*9112,42 +*	*10 971,02*		5	*8309,63 +*	*12 030,93*	
1	9112,15 +	10 971,35		2	8256,68 +	12 108,08	
0	9077,63 +	11 013,07		0	8213,49	12 171,75	$4d\ (^3P)\ ^4D_{5/2} - 4f\ (^3P)\ ^4D_{5/2}^*$
00	9075,15 +	11 016,08		20	8157,67 +	12 254,99	
0	8984,96 +	11 126,66		1	8128,99 +	12 298,27	
8	8938,30 +	11 184,74		2	8118,56	12 314,07	$4d\ (^3P)\ ^4D_{1/2} - 5p\ (^3P)\ ^4P_{1/2}^*$
3	8924,36 +	11 202,21		6	8036,25 +	12 440,20	
1	8916,01 +	11 212,70		12	8000,81 +	12 495,30	
1	8914,70 +	11 214,36		0	7947,53	12 579,07	$4d\ (^3P)\ ^4P_{5/2} - 5p\ (^3P)\ ^4D_{7/2}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
0	7868,32	12 705,70	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$*	0	6781,24	14 742,50	$5f\,(^1D)\,{}^2F_{7/2} - 5d\,(^1S)\,{}^2D_{5/2}$ $4d\,(^3P)\,{}^4F_{3/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$*
10	7838,77	12 753,60					
0	7805,88	12 807,34	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4F_{3/2}$*	2	6777,56 +	14 750,51	
4	7796,11	12 823,39	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - p\,{}^2P_{1/2}$	0	6752,95	14 804,26	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2} - Y_{1/2}$
2	7770,15	12 866,23	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2} - Y_{5/2}$	3	6752,07 +	14 806,19	
4	7750,32 +	12 899,15		00	6738,00	14 837,11	$5p\,(^3P)\,{}^2S_{1/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$*
8	7724,00	12 943,10	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$	1	6721,40	14 873,75	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2}$
4	7653,55 +	13 062,24		3	6682,45	14 960,45	
8	7606,77	13 142,57	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - p\,{}^2P_{3/2}$	1	6670,48	14 987,30	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{3/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4F_{5/2}$
3	7592,16 +	13 167,82		1	6657,84	15 015,75	$5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2} - 5d\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$
1	7506,38 +	13 318,34		2	6647,43	15 039,26	
2 u	7429,28 +	13 456,59		0	6631,96	15 074,34	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2}$
1	7426,79	13 461,07	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2} - Y_{3/2}$	0	6616,45	15 109,68	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2} - X_{7/2}$
10	7392,01	13 524,40	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - Y_{5/2}$	1	6578,06	15 197,86	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2} - X_{5/2}$
3	7328,88 +	13 640,90		2	6541,23	15 283,43	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{1/2} - p\,{}^2P_{1/2}$
0 u	7210,04 +	13 865,68		1	6523,85	15 324,14	$4f\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 4d\,(^1S)\,{}^2D_{5/2}$
3	7138,92	14 003,87	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$*	1	6501,03	15 377,94	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4F_{3/2}$
2	7084,03 +	14 112,37		1	6497,85	15 385,46	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{7/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$
2 u	7079,81	14 120,78	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - Y_{3/2}$	10	6490,49	15 402,91	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$
2 u	7074,63	14 131,12	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{3/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4D_{3/2}$*	1	6489,17	15 406,04	$4f\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 4d\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$*
0	6921,01	14 444,78	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4S'_{1/2}$*	5	6488,32	15 408,06	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2}$
2	6916,86	14 453,45	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2} - Y_{3/2}$	8	6483,05	15 420,59	$4d\,(^3P)\,{}^4D_{1/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2}$ $5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4S'_{3/2}$
1	6908,39	14 471,17	$5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2} - 5d\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ $5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - Y_{1/2}$	2	6474,47	15 441,02	$5p\,(^1D)\,{}^2D_{5/2} - 5d\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$
3	6888,61 +	14 512,72		3	6470,10	15 451,45	$5p\,(^1D)\,{}^2F_{7/2} - 5d\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
2	6448,42	15 503,40		1	6220,02	16 072,68	$5p\,(^1D)\,^2F_{7/2} - 5d\,(^1D)\,^2F_{5/2}$
1	6436,35	15 532,47	$4d\,(^3P)\,^4D_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{5/2}$	1	6206,35	16 108,08	$5p\,(^3P)\,^4D_{5/2} - X_{5/2}$
0	6427,88	15 552,94	$5p\,(^1D)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2P_{3/2}$	0	6198,02	16 129,73	$5p\,(^1D)\,^2P_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2P_{1/2}$
6	6422,90	15 565,00	$5p\,(^3P)\,^2S_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^2S_{1/2}$	1	6175,84	16 187,66	$5p\,(^1D)\,^2P_{1/2} - 5d\,(^1D)\,^2P_{1/2}$
2	6419,27	15 573,80		1	6164,54	16 217,33	$4d\,(^3P)\,^4F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{9/2}$
1	6417,69	15 577,66	$4d\,(^3P)\,^4D_{7/2} - 4f\,(^3P)\,^4P_{1/2}$*	5	6135,03	16 295,34	$4d\,(^3P)\,^4D_{7/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{7/2}$
1	6407,51	15 602,38	$5s\,(^3P)\,^2P_{1/2} - p\,^2P_{3/2}$	3	6123,50	16 326,02	$4d\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{1/2}$
1	6393,67	15 636,15	$5p\,(^1D)\,^2F_{5/2} - 5d\,(^1D)\,^2F_{5/2}$	1	6121,60	16 331,08	$5p\,(^1D)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^1D)\,^2D_{5/2}$
2	6391,96	15 640,34		8	6101,89	16 383,84	$5f\,(^1D)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^1S)\,^2D_{5/2}$
2	6376,74	15 677,67					$5s\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$
3	6368,13	15 698,87	$4d\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$*	1	6083,73	16 432,75	$5p\,(^1D)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2D_{5/2}$
3	6348,86	15 746,51		0	6080,78	16 440,72	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4D_{3/2}$*
0	6345,66	15 754,45	$4d\,(^3P)\,^4D_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$*	1	6079,63	16 443,83	$4d\,(^3P)\,^4D_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{7/2}$
2	6338,23	15 772,92	$4d\,(^3P)\,^4F_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{5/2}$*	7	6065,83	16 481,24	$4d\,(^3P)\,^4F_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$*
1	6336,89	15 776,26	$5p\,(^1D)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^1D)\,^2D_{3/2}$	12	6055,90	16 508,26	
1	6286,41	15 902,94	$4f\,(^3P)\,^2F_{5/2} - 4d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$	1	6045,00	16 538,03	$5p\,(^1D)\,^2F_{5/2} - 5d\,(^1D)\,^2F_{7/2}$
2	6281,72	15 914,82		2	6014,17	16 622,75	
0	6261,09	15 967,25	$4f\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 4d\,(^1S)\,^2D_{5/2}$	1	6003,37	16 652,71	$4d\,(^3P)\,^4F_{9/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{9/2}$
1	6259,83	15 970,47	$5p\,(^3P)\,^2S_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^2D_{3/2}$	2	6000,31	16 661,20	$4d\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$
2	6244,61	16 009,39		5	5990,82	16 687,59	
1	6240,37	16 020,27	$5p\,(^3P)\,^4D_{5/2} - X_{7/2}$	2	5987,61	16 696,54	
3	6233,80	16 037,15	$5s\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{3/2}$	1	5985,03	16 703,74	$4d\,(^3P)\,^4F_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^4G_{5/2}$
1	6228,98	16 049,56	$5s\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{1/2}$	2	5976,22	16 728,36	$5p\,(^3P)\,^4D_{3/2} - X_{3/2}$
1	6225,59	16 058,33	$4f\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 4d\,(^1S)\,^2D_{5/2}$	1	5969,89	16 746,10	$5p\,(^1D)\,^2P_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2P_{3/2}$
1	6222,46	16 066,38	$4d\,(^3P)\,^4D_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$	2	5966,45	16 755,75	
1	6220,95	16 070,28	$5p\,(^3P)\,^4D_{5/2} - X_{3/2}$	1	5962,61	16 766,55	$5p\,(^3P)\,^4D_{3/2} - X_{5/2}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
1	5949,23	16 804,25	$5p\,(^1D)\,^2P_{1/2} - 5d\,(^1D)\,^2P_{3/2}$	4	5726,73	17 457,14	$5p\,(^3P)\,^2S_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^2P_{1/2}$
1	5915,98	16 898,70	$5p\,(^1D)\,^2F_{5/2} - 5d\,(^1D)\,^2G_{7/2}$	1	5725,70	17 460,28	$5p\,(^1D)\,^2D_{5/2} - 5f\,(^3P)\,^2D_{5/2}$*
1	5912,00	16 910,07	$5f\,(^1D)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^1S)\,^2D_{5/2}$	1	5724,88	17 462,78	$4f\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 4d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$
1	5903,29	16 935,02	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{7/2}$	2 u	5723,44	17 467,17	
1	5900,74	16 942,34	$5p\,(^1D)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^1D)\,^2F_{5/2}$	2	5718,12	17 483,43	
1	5898,29	16 949,38	$5f\,(^1D)\,^2F_{5/2} - 5d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$	1	5712,93	17 499,31	
2	5891,29	16 969,52		1	5707,23	17 516,79	$4d\,(^3P)\,^4F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{7/2}$
3	5889,74	16 973,98	$5p\,(^1D)\,^2F_{7/2} - 5d\,(^1D)\,^2F_{7/2}$	5	5697,91	17 545,44	$5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{1/2}$
2	5886,31	16 983,88		0	5695,67	17 552,28	$4f\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 4d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$
1	5870,28	17 030,25	$5f\,(^1D)\,^2P_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2D_{5/2}$	0	5691,34	17 565,69	$5f\,(^1D)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$
8	5866,21	17 042,07	$5s\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{5/2}$	2	5655,47	17 677,10	$5p\,(^3P)\,^2S_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^2P_{3/2}$
1	5862,66	17,052,39	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4D_{5/2}$	2	5652,33	17 687,92	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{3/2}$
1	5862,13	17 053,93	$5p\,(^1D)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2F_{5/2}$	12	5623,12	17 778,80	
1	5852,11	17 083,13	$5p\,(^1D)\,^2P_{3/2} - 5d\,(^1D)\,^2D_{3/2}$	3	5611,59	17 815,33	
8	5842,60	17 110,85	$4d\,(^3P)\,^4F_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{1/2}$	15	5591,21	17 880,26	$5s\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$ $4d\,(^3P)\,^4F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{5/2}$
1	5799,69	17 237,53	$5p\,(^3P)\,^4D_{5/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{3/2}$*				
2	5789,95	17 266,53	$5p\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{1/2}$	4	5586,33	17 895,88	$5p\,(^3P)\,^4D_{3/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{3/2}$*
2	5784,71	17 282,17	$4f\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 4d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$	0	5568,62	17 952,80	$4d\,(^3P)\,^4F_{9/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{7/2}$
1	5779,38	17 298,11	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4F_{5/2}$	15	5566,94	17 958,22	$5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{3/2}$
1	5773,67	17 315,22		1	5560,55	17 978,85	$5p\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2S_{1/2}$
0	5772,38	17 319,09	$4d\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{5/2}$	20 d	5522;52	18 102,66	$5s\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$ $4d\,(^3P)\,^4F_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{5/2}$
1	5767,15	17 334,79	$5p\,(^1D)\,^2F_{7/2} - 5d\,(^1D)\,^2G_{7/2}$	0	5489,80	18 210,55	$5f\,(^1D)\,^2P_{3/2} - 5d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$
5	5747,60	17 393,75	$5s\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{5/2}$	5	5484,08	18 229,55	$5p\,(^3P)\,^4D_{1/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{3/2}$*
3	5733,03	17 437,96	$5p\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2F_{5/2}$	3	5473,99	18 283,15	
3	5730,85	17 444,59	$4d\,(^3P)\,^4F_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$	5	5458,52	18 314,91	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
4	5455,74	18 324,24	$5p\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,^2F_{5/2}$	4	5171,50	19 331,38	$5p\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{1/2}$
8	5444,95	18 360,55		12	5142,15	19 441,72	$5s\,(^3P)\,^4P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{3/2}$
1	5437,74	18 384,90	$5p\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2D_{3/2}$	5	5134,32	19 471,37	$5p\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{5/2}$
3	5417,12	18 454,88		4	5117,77	19 534,33	
10	5400,99	18 509,99	$5s\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{1/2}$	3	5109,65	19 565,37	
5	5382,74	18 572,75		3	5109,12	19 567,41	$5p\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{3/2}$
5	5380,18	18 581,58	$5p\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^2S_{1/2}$	10	5096,57	19 615,58	
2	5365,46	18 632,56		6	5093,25	19 628,37	
3	5315,50	18 807,69	$5p\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,^2F_{7/2}$	12	5068,67	19 723,56	$5s\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{5/2}$
15	5305,41	18 843,46	$5s\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$	1	5063,40	19 744,09	$5p\,(^3P)\,^4P_{1/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{1/2}$
4	5301,12	18 858,70	$5p\,(^3P)\,^4S_{3/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{3/2}$	2	5061,80	19 750,33	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4G_{7/2}$
10	5271,24	18 965,60	$5f\,(^1D)\,^2P_{1/2} - 5d\,(^1S)\,^2D_{3/2}$	1	5060,62	19 754,93	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$
1	5257,96	19 013,51	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^4G_{5/2}$	6	5031,16	19 870,61	$5p\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2P_{1/2}$
8	5253,69	19 028,96	$5s\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^2P_{3/2}$ $5s\,(^3P)\,^4P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{1/2}$	5	5019,35	19 917,36	$5s\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^2D_{3/2}$
6	5253,13	19 030,99	$5s\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^2D_{5/2}$	15	4992,88	20 022,95	$5p\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,^2D_{5/2}$ $5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$
6	5245,22	19 059,69		12	4975,76	20 091,85	$5p\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2P_{3/2}$
3	5243,68	19 065,36	$5s\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$	0	4954,24	20 179,11	$5p\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{5/2}$
1	5235,19	19 096,20		3	4920,98	20 315,79	
15	5227,53	19 124,18		2	4917,29	20 330,75	$4d\,(^3P)\,^4F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,^4G_{7/2}$
3	5223,87	19 137,58	$5p\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2D_{5/2}$	3	4897,57	20 412,60	$4d\,(^3P)\,^4F_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{5/2}$
4	5187,66	19 271,16	$5p\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,^2D_{3/2}$	20	4844,98	20 634,18	$5s\,(^3P)\,^4P_{5/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{7/2}$
3	5183,01	19 288,45		12	4840,61	20 652,80	$5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{1/2}$
20	5175,97	19 314,69	$5s\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^2P_{1/2}$ $5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,^4P_{5/2}$	2	4830,89	20 694,35	$5p\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^2P_{3/2}$
				3	4819,80	20 741,97	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
1	4809,63	20 785,83	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$	4	4628,04	21 601,39	
2	4797,66	20 837,69	$4d\,(^1S)\,{}^2D_{3/2} - 5f\,(^1D)\,{}^2P_{1/2}$	1	4623,67	21 621,80	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{9/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4G_{9/2}$
3	4777,84	20 924,13	$5p\,(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 6s\,(^3P)\,{}^4P_{3/2}$	10	4618,75	21 644,84	$5s\,(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$
6	4765,51	20 978,27	$5p\,(^3P)\,{}^2D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$	12	4604,32	21 712,67	$4d\,(^1S)\,{}^2D_{3/2} - 5f\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$
20	4763,66	20 986,41	$5s\,(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2}$	8	4599,86	21 733,72	$5p\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ $5s\,(^3P)\,{}^4P_{5/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$
3	4761,85	20 994,39	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{7/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$				
10	4740,95	21 086,94		4	4597,85	21 743,25	$4d\,(^3P)\,{}^2S_{1/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$
1	4733,60	21 119,68	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$	1	4596,53	21 749,47	$5p\,(^3P)\,{}^4S_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$
0	4718,58	21 186,91	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,{}^4G_{9/2}$	1	4592,34	21 769,31	$4d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}$
1	4706,77	21 240,07	$p\ {}^2D_{5/2} - 4d\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$	2	4567,11	21 889,57	
1	4688,34	21 323,56	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2}$	10	4563,89	21 905,01	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{7/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2}$
4	4685,32	21 337,31	$5p\,(^3P)\,{}^4P_{1/2} - 6s\,(^3P)\,{}^4P_{3/2}$	5	4559,27	21 927,21	
2	4675,55	21 381,89		5	4541,33	22 013,83	$4d\,(^3P)\,{}^2S_{1/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$
2	4669,38	21 410,14	$4d\,(^3P)\,{}^2F_{7/2} - 4p\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$*	1	4534,13	22 048,79	$p\ {}^2D_{3/2} - 4d\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$
2	4666,73	21 422,30	$4d\,(^3P)\,{}^2F_{5/2} - 4p\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$*	10	4516,20	22 136,32	$5s\,(^3P)\,{}^4P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2}$
0	4664,86	21 430,89	$4d\,(^3P)\,{}^2F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$	1	4512,06	22 156,63	$4d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$*
4	4664,45	21 432,77		3	4507,59	22 178,61	$4d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$
3	4659,89	21 453,75		3	4502,85	22 201,95	
3	4656,22	21 470,66		2	4500,58	22 213,15	
15	4648,40	21 506,78	$5s\,(^3P)\,{}^4P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4S_{3/2}$	3	4495,34	22 239,04	$4d\,(^1S)\,{}^2D_{3/2} - 5f\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$
1	4642,27	21 535,18	$5p\,(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 6s\,(^3P)\,{}^4P_{5/2}$	1	4489,90	22 265,99	$p\ {}^2D_{3/2} - 4d\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$
8	4636,65	21 561,27		1	4476,74	22 331,44	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}$
2	4633,06	21 577,98		2	4475,02	22 340,02	$4d\,(^3P)\,{}^4F_{9/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2}$
3	4629,82	21 593,08	$4d\,(^1S)\,{}^2D_{3/2} - 5f\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$	8	4467,64	22 376,92	$5s\,(^3P)\,{}^2P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$
1	4628,73	21 598,17		2	4459,63	22 417,12	$p\ {}^2D_{5/2} - 4d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
5	4454,95	22 440,67	$4d\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 4p\,(^3P)\,^2P_{1/2}{}^*$	3	4316,21	23 161,98	$p\quad {}^2D_{5/2} - 4d\,(^3P)\,^2F_{7/2}$
1	4453,67	22 447,12		3	4309,07	23 200,36	$5p\,(^3P)\,^4D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^4P_{3/2}$
10	4449,21	22 469,61	$5s\,(^3P)\,^4P_{1/2} - 5p\,(^3P)\,^4D_{3/2}$	2	4307,95	23 206,39	$4d\,(^1S)\,^2D_{5/2} - 5f\,(^1D)\,^2D_{3/2}$
2	4447,72	22 477,14	$4d\,(^3P)\,^2S_{1/2} - 3f\,(^3P)\,^2P_{3/2}$	2	4304,14	23 226,93	$p\quad {}^2D_{3/2} - 4d\,(^3P)\,^2D_{3/2}$
8	4446,05	22 485,58	$5p\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^2D_{5/2}$	1	4297,97	23 260,28	
3	4433,77	22 547,26		5	4297,31	23 263,85	$4d\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2D_{3/2}$
2	4421,68	22 609,51		2	4292,05	23 292,36	
6	4406,58	22 686,98	$5p\,(^3P)\,^4D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{3/2}$	1	4291,13	23 297,35	
8	4401,05	22 715,49		3	4290,57	23 300,40	$5p\,(^3P)\,^4D_{7/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{5/2}$
2	4399,97	22 721,06		10	4282,10	23 346,48	$5p\,(^3P)\,^4D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{3/2}$
3	4399,21	22 724,99	$5p\,(^3P)\,^4D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{1/2}$	10	4280,38	23 355,87	$4d\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2D_{5/2}$
1	4397,96	22 731,45		2	4251,83	23 518,22	
1	4395,19	22 745,78		8	4247,94	23 534,22	$5p\,(^3P)\,^4D_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^4P_{3/2}$ $4d\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2P_{1/2}$
12	4382,93	22 809,40					
3	4374,23	22 854,77	$4d\,(^1S)\,^2D_{3/2} - 5f\,(^1D)\,^2F_{5/2}$	2	4243,91	23 556,57	$4d\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 4f\,(^3P)\,^2D_{3/2}$
2	4356,72	22 946,62	$4d\,(^3P)\,^2P_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2S_{1/2}$	6	4230,02	23 633,92	
4	4355,18	22 954,73		4	4226,33	23 654,55	$5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2D_{5/2}$
1	4347,84	22 993,48	$5p\,(^3P)\,^4D_{7/2} - 5d\,(^3P)\,^4P_{5/2}$	3	4221,58	23 681,17	$5p\,(^3P)\,^4D_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{3/2}$
3	4345,39	23 006,45		10	4215,02	23 718,02	
4	4337,62	23 047,66	$4d\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^2D_{3/2}$	12	4212,56	23 731,88	$4d\,(^1S)\,^2D_{5/2} - 5f\,(^1D)\,^2D_{5/2}$
3	4335,52	23 058,82	$5p\,(^3P)\,^4D_{1/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{1/2}$	10	4211,83	23 735,99	$4d\,(^3P)\,^2D_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2F_{5/2}$
5	4330,29	23 086,68	$4d\,(^1S)\,^2D_{5/2} - 5f\,(^1D)\,^2P_{3/2}$	6	4198,00	23 814,18	$5p\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 5d\,(^3P)\,^4P_{1/2}$
7	4328,69	23 095,21		3	4196,22	23 824,28	$5p\,(^3P)\,^4D_{7/2} - 5d\,(^3P)\,^4D_{7/2}$
7	4320,38	23 139,62	$4d\,(^3P)\,^2D_{5/2} - 4f\,(^3P)\,^2D_{5/2}$ $4d\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 4f\,(^3P)\,^2S_{1/2}$	10	4195,51	23 828,31	$4d\,(^3P)\,^2P_{1/2} - 4f\,(^3P)\,^2P_{1/2}$
				6	4194,53	23 833,88	$5s\,(^3P)\,^4P_{3/2} - 4f\,(^3P)\,^2P_{1/2}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
3	4193,32	23 840,76		2	4083,21	24 483,65	
1	4184,54	23 890,78		1	4077,22	24 519,62	$5s(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 5p(^3P)\,{}^2D_{3/2}$*
4	4184,26	23 892,38	$p\quad {}^2D_{3/2} - 5s(^3P)\,{}^2P_{1/2}$	10	4070,14	24 562,27	$5p(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5d(^3P)\,{}^4P_{5/2}$
2	4182,15	23 904,43	$5p(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5d(^3P)\,{}^4P_{5/2}$	6	4062,05	24 611,18	
15	4180,96	23 911,24		4	4058,25	24 634,23	$5p(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5d(^3P)\,{}^4F_{3/2}$
15	4175,30	23 943,65		1	4049,76	24 685,87	$4d(^3P)\,{}^2F_{5/2} - 4f(^3P)\,{}^2F_{7/2}$
3	4169,63	23 976,21	$5p(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5d(^3P)\,{}^4F_{3/2}$	2	4047,89	24 697,28	$4d(^3P)\,{}^2D_{5/2} - 4f(^3P)\,{}^2F_{5/2}$ $5p(^1D)\,{}^2D_{3/2} - 5p(^1D)\,{}^2P_{1/2}$
4	4169,04	23 979,60					
3	4167,20	23 990,19	$4d(^3P)\,{}^2F_{7/2} - 4f(^3P)\,{}^2F_{5/2}$	2	4041,82	24 734,37	$5p(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5d(^3P)\,{}^4D_{7/2}$
6	4165,64	23 999,17	$4d(^3P)\,{}^2P_{3/2} - 4f(^3P)\,{}^2P_{3/2}$	5	4038,33	24 755,74	$5s(^1D)\,{}^2D_{3/2} - 5p(^1D)\,{}^2P_{3/2}$
8	4159,71	24 033,39	$5p(^3P)\,{}^4D_{7/2} - 5d(^3P)\,{}^4F_{5/2}$	3	4032,22	24 792,25	$5s(^3P)\,{}^2P_{1/2} - 5p(^3P)\,{}^2S_{1/2}$
1	4158,76	24 038,87	$p\quad {}^2D_{5/2} - 4d(^3P)\,{}^2F_{5/2}$	8	4030,07	24 806,48	
5	4153,89	24 067,06		2	4023,30	24 848,22	$p\quad {}^2D_{3/2} - 4d(^3P)\,{}^2F_{5/2}$
7	4152,34	24 076,04		2	4019,77	24 870,04	$5p(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5d(^3P)\,{}^4D_{5/2}$
6	4137,28	24 163,68	$5p(^3P)\,{}^4S_{3/2} - 5d(^3P)\,{}^4P_{3/2}$	3	4019,50	24 871,71	$5p(^3P)\,{}^4P_{5/2} - 5d(^3P)\,{}^4P_{3/2}$
8	4136,27	24 169,58		6	4018,52	24 877,78	
8	4132,76	24 190,10		8	4007,90	24 943,70	$5p(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5d(^3P)\,{}^4F_{5/2}$
8	4129,15	24 211,25	$5p(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5d(^3P)\,{}^4D_{5/2}$	6	4003,08	24 973,73	
8	4126,53	24 226,63	$5p(^3P)\,{}^4P_{1/2} - 5d(^3P)\,{}^4P_{1/2}$	6	4002,07	24 980,04	
2	4115,28	24 292,85	$4d(^3P)\,{}^2P_{1/2} - 4f(^3P)\,{}^2P_{3/2}$	1	3957,18	25 263,40	
4	4114,33	24 298,45	$5s(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 4f(^3P)\,{}^2P_{3/2}$	2	3952,60	25 292,67	$p\quad {}^2D_{3/2} - 4d(^3P)\,{}^4F_{3/2}$*
10	4108,73	24 331,58		5	3951,84	25 397,54	
1	4105,89	24 348,41	$4d(^1S)\,{}^2D_{5/2} - 5f(^1D)\,{}^2F_{5/2}$	5	3948,80	25 317,01	$5p(^3P)\,{}^4D_{7/2} - 5d(^3P)\,{}^4F_{7/2}$ $5s(^3P)\,{}^4P_{1/2} - 4f(^3P)\,{}^2P_{1/2}$
5	4097,83	24 396,30					
5	4091,91	24 431,59		3	3944,07	25 347,37	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ I. Å	ν	Klassifikation	J	λ I. Å	ν	Klassifikation
4	3941,45	25 364,22		2	3809,88	26 240,12	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4F_{9/2}$
3	3939,60	25 374,13	$4d\,(^1S)\,{}^2D_{5/2} - 5f\,(^1D)\,{}^2F_{7/2}$	1	3802,38	26 291,88	
1	3938,53	25 383,03		5	3793,63	26 352,52	$p\quad {}^2D_{3/2} - 5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$
8	3935,36	25 403,47		3	3789,68	26 379,99	
2	3924,05	25 476,69		3	3786,61	26 401,38	
2	3917,95	25 516,35	$5s\,(^1D)\,{}^2D_{5/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$	3	3779,15	26 453,49	
4	3917,10	25 521,89		2	3770,54	26 513,90	$4f\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{3/2}$*
3	3916,54	25 525,54	$5p\,(^3P)\,{}^4S_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{5/2}$	5	3763,23	26 565,40	$5d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2} - 5p\,(^3P)\,{}^4S_{3/2}$*
4	3913,85	25 543,08	$p\quad {}^2D_{5/2} - 5s\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$	5	3754,34	26 628,30	$4f\,(^3P)\,{}^4F_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{5/2}$*
2	3911,09	25 561,10	$4d\,(^3P)\,{}^2F_{7/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2F_{7/2}$	2	3744,74	26 696,56	
2	3904,85	25 601,95	$5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2}$	0	3742,98	26 709,12	$5s\,(^1D)\,{}^2D_{5/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$
2	3895,66	25 662,35		1	3732,34	26 785,25	
6	3877,30	25 783,86		1	3729,07	26 808,74	
5	3867,60	25 848,53		5	3728,23	26 814,78	
3	3855,24	25 931,40		5	3686,19	27 120,59	
4	3846,00	25 993,69		2	3658,43	27 326,37	$4f\,(^3P)\,{}^4F_{5/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$*
4	3841,93	26 021,13		4	3653,05	27 366,62	$5s\,(^1D)\,{}^2D_{3/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$
2	3836,60	26 057,38		3	3639,42	27 469,10	
3	3836,27	26 059,52		5	3631,38	27 529,92	
1	3835,99	26 061,52	$5s\,(^1D)\,{}^2D_{3/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$	1	3623,31	27 591,24	$5p\,(^3P)\,{}^4P_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{5/2}$
2	3817,10	26 190,49		5	3618,73	27 626,16	
2	3813,85	26 212,81		4	3610,52	27 668,97	$4f\,(^2P)\,{}^4F_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2}$*
3	3811,58	26 228,42	$5p\,(^2P)\,{}^4P_{3/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{3/2}$ $5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4F_{7/2}$	2	3578,93	27 933,37	
1	3810,75	26 234,13	$5p\,(^3P)\,{}^4P_{5/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4P_{5/2}$	0	3554,37	28 126,38	$5s\,(^1D)\,{}^2D_{5/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$

Tabelle 2.
Theoretisches Schema des Se II.

$4s^2\,4p^2$	$4p$	$^4S_{3/2}$		$^2D_{3/2\,5/2}$	$^2P_{1/2\,3/2}$
Grenze $4s^2\,4p^2$		$^3P_{0,\,1,\,2}$		$^1D_2$	$^1S_0$
$4s^2\,4p^3$	$4d$	$^4F_{3/2\,5/2\,7/2\,9/2}$ $^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$ $^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$ $^4S_{3/2}$	$^2F_{5/2\,7/2}$ $^2D_{3/2\,5/2}$ $^2P_{1/2\,3/2}$ $^2S_{1/2}$	$^2G_{7/2\,9/2}$ $^2F_{5/2\,7/2}$ $^2D_{3/2\,5/2}$ $^2P_{1/2\,3/2}$ $^2S_{1/2}$	$^2D_{3/2\,5/2}$
	$4f$	$^4G_{5/2\,7/2\,9/2\,11/2}$ $^4F_{3/2\,5/2\,7/2\,9/2}$ $^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$ $^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$ $^4S_{3/2}$	$^2G_{7/2\,9/2}$ $^2F_{5/2\,7/2}$ $^2D_{3/2\,5/2}$ $^2P_{1/2\,3/2}$ $^2S_{1/2}$	$^2H_{9/2\,11/2}$ $^2G_{7/2\,9/2}$ $^2F_{5/2\,7/2}$ $^2D_{3/2\,5/2}$ $^2P_{1/2\,3/2}$ $^2S_{1/2}$	$^2F_{5/2\,7/2}$
	$5s$	$^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$	$^2P_{1/2\,3/2}$	$^2D_{3/2\,5/2}$	$^2S_{1/2}$
	$5p$	$^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$ $^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$ $^4S_{3/2}$	$^2D_{3/2\,5/2}$ $^2P_{1/2\,3/2}$ $^2S_{1/2}$	$^2F_{5/2\,7/2}$ $^2D_{3/2\,5/2}$ $^2P_{1/2\,3/2}$	$^2P_{1/2\,3/2}$

Tabelle 3.
$5s\,(^3P)\,^4P_{1/2\,3/2\,5/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}\,^4P_{1/2\,3/2\,5/2}\,^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$.

			$^4P_{5/2}$ 98674,4	$^4P_{3/2}$ 96753,3	$^4P_{1/2}$ 95270,0
$5p\,(^3P)$	$^4S_{3/2}$ 116776,7	ν beob.	(20 d) 18102,66	(15) 20022,95	(15) 21506,78
		ν ber.	18102,3	20023,4	21506,7
	$^4P_{5/2}$ 116068,1	ν beob.	(5) 17393,75	(20) 19314,69	
		ν ber.	17393,7	19314,8	
$5p\,(^3P)$	$^4P_{3/2}$ 114711,7	ν beob.	(3) 16037,15	(15) 17958,22	(12) 19441,72
		ν ber.	16037,3	17958,4	19441,7
	$^4P_{1/2}$ 114298,7	ν beob.		(5) 17545,44	(8) 19028,96
		ν ber.		17545,4	19028,7
$5p\,(^3P)$	$^4D_{7/2}$ 119308,5	ν beob.	(20) 20634,18		
		ν ber.	20634,1		
	$^4D_{5/2}$ 118398,0	ν beob.	(12) 19723,56	(10) 21644,84	
		ν ber.	19723,6	21644,7	
	$^4D_{3/2}$ 117739,6	ν beob.	(3) 19065,36	(20) 20986,41	(10) 22469,61
		ν ber.	19065,3	20986,3	22469,6
	$^4D_{1/2}$ 117405,9	ν beob.		(12) 20652,80	(10) 22136,32
		ν ber.		20652,6	22135,9

Tabelle 4.

$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2} - 4d\,(^3P)\,{}^4S_{3/2}\;{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}\;{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}\;{}^4F_{3/2\,5/2\,7/2\,9/2}$.

		$5p\,(^3P)$			
		$^4D_{7/2}$ 119308,5	$^4D_{5/2}$ 118398,0	$^4D_{3/2}$ 117739,6	$^4D_{1/2}$ 117405,9
$4d\,(^3P)\,{}^4F_{9/2}$	ν beob.	(2) 22 340,02			
96 968,1	ν ber.	22 340,4			
$4d\,(^3P)\,{}^4F_{7/2}$	ν beob.	(10) 21 905,01	(3) 20 994,39		
97 403,5	ν ber.	21 905,0	20 994,5		
$4d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2}$	ν beob.	(1) 21 323,56	(3) 20 412,60	(1) 19 754,93	
97 985,0	ν ber.	21 323,5	20 413,0	19 754,6	
$4d\,(^3P)\,{}^4F_{3/2}$	ν beob.		(20*d*) 18 102,66	(3) 17 444,59	(8) 17 110,85
100 295,0	ν ber.		18 103,0	17 444,6	17 110,9
$4d\,(^3P)\,{}^4D_{7/2}$	ν beob.	(5) 16 295,34	(1) 15 385,46		
103 012,9	ν ber.	16 295,6	15 385,1		
$4d\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$	ν beob.	(1) 16 443,83	(1) 15 532,47	(1) 14 873,75	
102 865,6	ν ber.	16 442,9	15 532,4	14 874,0	
$4d\,(^3P)\,{}^4D_{3/2}$	ν beob.		(1) 16 066,38	(5) 15 408,06	(0) 15 074,34
102 331,5	ν ber.		16 066,5	15 408,1	15 074,4
$4d\,(^3P)\,{}^4D_{1/2}$	ν beob.			(0) 15 754,45	(8) 15 420,59
101 985,2	ν ber.			15 754,4	15 420,7
$4d\,(^3P)\,{}^4P_{5/2}$	ν beob.	(0) 12 579,07	(00) 11 667,58	?	
106 729,7	ν ber.	12 578,8	11 668,3	11 009,9	
$4d\,(^3P)\,{}^4P_{3/2}$	ν beob.		(0*u*) 11 572,90	(1) 10 915,45	(0) 10 582,35
106 824,0	ν ber.		11 574,0	10 915,6	10 581,9
$4d\,(^3P)\,{}^4P_{1/2}$	ν beob.			(1) 10 848,33	(1) 10 514,87
106 891,0	ν ber.			10 848,6	10 514,9
$4d\,(^3P)\,{}^4S_{3/2}$	ν beob.		(0) 17 319,09	(2) 16 661,20	(3) 16 326,02
101 078,4	ν ber.		17 319,6	16 661,2	16 327,5

Tabelle 5.

$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2} - 5d\,(^3P)\,{}^4S_{3/2}\;{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}\;{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}\;{}^4F_{3/2\,5/2\,7/1\,9/2}$.

		$5p\,(^3P)$			
		$^4D_{7/2}$ 119308,5	$^4D_{5/2}$ 118398,0	$^4D_{3/2}$ 117739,6	$^4D_{1/2}$ 117405,9
$5d\,(^3P)\,{}^4F_{9/2}$	ν beob.	(2) 26 240,12			
145 548,6	ν ber.	26 240,1			
$5d\,(^3P)\,{}^4F_{7/2}$	ν beob.	(5) 25 317,01	(3) 26 228,42		
144 626,0	ν ber.	25 317,5	26 228,0		
$5d\,(^3P)\,{}^4F_{5/2}$	ν beob.	(8) 24 033,39	(8) 24 943,70	(2) 25 601,95	
143 341,8	ν ber.	24 033,3	24 943,8	25 602,2	
$5d\,(^3P)\,{}^4F_{3/2}$	ν beob.		(3) 23 976,21	(4) 24 634,23	?
142 374,0	ν ber.		23 976,0	24 634,4	24 968,1

Tabelle 5 (Fortsetzung).

		$5p\,(^3P)$			
		$^4D_{7/2}$ 119308,5	$^4D_{5/2}$ 118398,0	$^4D_{3/2}$ 117739,6	$^4D_{1/2}$ 117405,9
$5d\,(^3P)\ ^4D_{7/2}$	ν beob.	(3) 23 824,28	(2) 24 734,37		
143 132,6	ν ber.	23 824,1	24 734,6		
$5d\,(^3P)\ ^4D_{5/2}$	ν beob.	(3) 23 300,40	(8) 24 211,25	(2) 24 870,04	
142 609,3	ν ber.	23 300,8	24 211,3	24 869,7	
$5d\,(^3P)\ ^4D_{3/2}$	ν beob.		(6) 22 686,98	(10) 23 346,48	(3) 23 681,17
141 086,0	ν ber.		22 688,0	23 346,4	23 680,1
$5d\,(^3P)\ ^4D_{1/2}$	ν beob.		?	(3) 22 724,99	(3) 23 058,82
140 464,6	ν ber.		22 066,6	22 725,0	23 058,5
$5d\,(^3P)\ ^4P_{5/2}$	ν beob.	(1) 22 993,48	(2) 23 904,43	(10) 24 562,27	
142 302,1	ν ber.	22 993,6	23 904,1	24 562,5	
$5d\,(^3P)\ ^4P_{3/2}$	ν beob.		?	(3) 23 200,36	(8) 23 534,22
140 940,1	ν ber.		22 542,1	23 200,5	23 534,2
$5d\,(^3P)\ ^4P_{1/2}$	ν beob.			(1) 20 785,83	(1) 21 119,68
138 525,5	ν ber.			20 785,9	21 119,6

Tabelle 6.

		$5p\,(^3P)$	$5p\,(^3P)$		
		$^4S_{3/2}$ 116776,7	$^4P_{5/2}$ 116068,1	$^4P_{3/2}$ 114711,7	$^4P_{1/2}$ 114298,7
$5d\,(^3P)\ ^4P_{5/2}$	ν beob.	(3) 25 525,54	(1) 26 234,13	(1) 27 591,24	
142 302,1	ν ber.	25 525,4	26 234,0	27 590,4	
$5d\,(^3P)\ ^4P_{3/2}$	ν beob.	(6) 24 163,68	(3) 24 871,71	(3) 26 228,42	?
140 940,1	ν ber.	24 163,4	24 872,0	26 228,4	26 140,4
$5d\,(^3P)\ ^4P_{1/2}$	ν beob.	(1) 21 749,47		(6) 23 814,18	(8) 24 226,63
138 525,5	ν ber.	21 748,8		23 813,8	24 226,8

Tabelle 7.

$4d\,(^3P)\ ^4F_{3/2\ 5/2\ 7/2\ 9/2} - 4f\,(^3P)\ ^4F_{3/2\ 5/2\ 7/2\ 9/2}\ ^4G_{5/2\ 7/2\ 9/2\ 11/2}$

		$4d\,(^3P)$			
		$^4F_{9/2}$ 96968,1	$^4F_{7/2}$ 97403,5	$^4F_{5/2}$ 97905,0	$^4F_{3/2}$ 100295,0
$4f\,(^3P)\ ^4F_{3/2}$	ν beob.			(2) 17 687,92	(1) 15 377,94
115 672,9	ν ber.			17 687,9	15 377,9
$4f\,(^3P)\ ^4F_{5/2}$	ν beob.		(12) 17 880,26	(1) 17 298,11	(1) 14 987,30
115 283,1	ν ber.		17 879,6	17 298,1	14 987,9
$4f\,(^3P)\ ^4F_{7/2}$	ν beob.	(0) 17 952,80	(1) 17 516,79	(1) 16 935,02	
114 920,1	ν ber.	17 952,0	17 516,6	16 935,1	
$4f\,(^3P)\ ^4F_{9/2}$	ν beob.	(1) 16 652,71	(1) 16 217,33		
113 620,8	ν ber,	16 652,7	16 217,3		

Tabelle 7 (Fortsetzung).

		$4d\,(^3P)$			
		$^4F_{9/2}$ 96 968,1	$^4F_{7/2}$ 97 403,5	$^4F_{5/2}$ 97 985,0	$^4F_{3/2}$ 100 295,0
$4f\,(^3P)\,^4G_{5/2}$ 116 998,6	ν beob.		?	(1) 19 013,51	(1) 16 703,74
	ν ber.		19 595,1	19 013,6	16 703,6
$4f\,(^3P)\,^4G_{7/2}$ 117 734,7	ν beob.	?	(2) 20 330,75	(2) 19 750,33	
	ν ber.	20 766,6	20 331,2	19 749,7	
$4f\,(^3P)\,^4G_{9/2}$ 118 590,1	ν beob.	(1) 21 621,80	(0) 21 186,91		
	ν ber.	21 622,0	21 186,6		
$4f\,(^3P)\,^4G_{11/2}$	ν beob.	?			
	ν ber.	—			

Tabelle 8. $5p\,(^3P)\,^4S_{1/2}\;^4P_{1/2\;3/2\;5/2} - 6s\,(^3P)\,^4P_{1/2\;3/2\;5/2}$.

		$6s\,(^3P)$		
		$^4P_{5/2}$ 136 247,2	$^4P_{3/2}$ 135 635,5	$^4P_{1/2}$ 134 043,3
$5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$ 116 776,7	ν beob.	(5) 19 471,37	(4) 18 858,70	(2) 17 266,53
	ν ber.	19 470,5	18 858,8	17 266,6
$5p\,(^3P)\,^4P_{5/2}$ 116 068,1	ν beob.	(0) 20 179,11	(3) 19 567,41	
	ν ber.	20 179,1	19 567,4	
$5p\,(^3P)\,^4P_{3/2}$ 114 711,7	ν beob.	(1) 21 535,18	(3) 20 924,13	(4) 19 331,38
	ν ber.	21 535,5	20 923,8	19 331,3
$5p\,(^3P)\,^4P_{1/2}$ 114 298,7	ν beob.		(4) 21 337,31	(1) 19 744,09
	ν ber.		21 336,8	19 744,3

Tabelle 9. $5s\,(^3P)\,^2P_{1/2\;3/2} - 5p\,(^3P)\,^4S_{1/2}\;^4P_{1/2\;3/2\;5/2}\;^4D_{1/2\;3/2\;5/2\;7/2}$.

		$5s\,(^3P)$	
		$^2P_{1/2}$ 98 895,9	$^2P_{3/2}$ 101 356,1
$5p\,(^3P)\,^4S_{3/2}$ 116 776,7	ν beob.	(15) 17 880,26	(8) 15 420,59
	ν ber.	17 880,8	15 420,6
$5p\,(^3P)\,^4P_{5/2}$ 116 068,1	ν beob.		?
	ν ber.		14 712,0
$5p\,(^3P)\,^4P_{3/2}$ 114 711,7	ν beob.	?	?
	ν ber.	15 815,8	13 355,6
$5p\,(^3P)\,^4P_{1/2}$ 114 298,7	ν beob.	(10) 15 402,91	(8) 12 943,10
	ν ber.	15 402,8	12 942,6

Tabelle 9 (Fortsetzung).

		$5s\,(^3P)$	
		$^2P_{1/2}$ 98 895,9	$^2P_{3/2}$ 101 356,1
$5p\,(^3P)\,{}^4D_{7/2}$ 119 308,5	ν beob.		
	ν ber.		
$5p\,(^3P)\,{}^4D_{5/2}$ 118 398,0	ν beob.		(8) 17 042,07
	ν ber.		17 041,9
$5p\,(^3P)\,{}^4D_{3/2}$ 117 739,6	ν beob.	(15) 18 843,46	(8) 16 383,84
	ν ber.	18 843,7	16 383,5
$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2}$ 117 405,9	ν beob.	(10) 18 509,99	(1) 16 049,56
	ν ber.	18 510,0	16 049,8

Tabelle 10. $5s\,(^3P)\,{}^2P_{1/2\,3/2} - 5p\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}$.

		$5s\,(^3P)$	
		$^2P_{1/2}$ 98 895,9	$^2P_{3/2}$ 101 356,1
$5p\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}$ 123 687,5	ν beob.	(3) 24 792,25	(1) 22 331,44
	ν ber.	24 792,6	22 331,4
$5p\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$ 117 924,4	ν beob.	(8) 19 028,96	?
	ν ber.	19 028,5	16 568,3
$5p\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$ 120 670,9	ν beob.	?	(20) 19 314,69
	ν ber.	21 775,0	19 314,8
$5p\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$ 120 387,1	ν beob.		(6) 19 030,99
	ν ber.		19 031,0
$5p\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ 121 273,1	ν beob.	(8) 22 376,92	(5) 19 917,36
	ν ber.	22 376,2	19 917,0

Tabelle 11. $5p(^3P)\,{}^2S_{1/2}\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 5d(^3P)\,{}^2S_{1/2}\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2}$.

		$5p\,(^3P)$				
		$^2S_{1/2}$ 123 687,5	$^2P_{3/2}$ 117 924,4	$^2P_{1/2}$ 120 670,9	$^2D_{5/2}$ 120 387,1	$^2D_{3/2}$ 121 273,1
$5d\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}$ 139 252,7	ν beob.	(6) 15 565,00	?	(5) 18 581,58		(1) 17 978,85
	ν ber.	15 565,2	21 328,3	18 581,8		17 979,6
$5d\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$ 141 365,3	ν beob.	(2) 17 677,10	?	(2) 20 694,35	(6) 20 978,27	(12) 20 091,85
	ν ber.	17 677,8	23 440,9	20 694,4	20 978,2	20 092,2
$5d\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$ 141 144,3	ν beob.	(4) 17 457,14	?	?		(6) 19 870 61
	ν ber.	17 456,8	23 219,9	20 473,4		19 871,2

Tabelle 11 (Fortsetzung).

		$5p\,(^3P)$				
		$^2S_{1/2}$ 123687,5	$^2P_{3/2}$ 117924,4	$^2P_{1/2}$ 120670,9	$^2D_{5/2}$ 120387,1	$^2D_{3/2}$ 121273,1
$5d\,(^3P)\,^2D_{5/2}$ 140410,0	ν beob.		(8) 22 485,58		(15) 20 022,95	(3) 19 137,58
	ν ber.		22 485,6		20 022,9	19 136,9
$5d\,(^3P)\,^2D_{3/2}$ 139658,1	ν beob.	(1) 15 970,47	(8) 21 733,72	?	(4) 19 271,16	(1) 18 384,90
	ν ber.	15 970,6	21 733,7	18 987,2	19 271,0	18 385,0
$5d\,(^3P)\,^2F_{7/2}$ 139194,8	ν beob.				(3) 18 807,69	
	ν ber.				18 807,7	
$5d\,(^3P)\,^2F_{5/2}$ 138711,2	ν beob.		?		(4) 18 324,24	(3) 17 437,96
	ν ber.		20 786,8		18 324,1	17 438,1

Tabelle 12. $5s\,(^3P)\,^2P_{1/2\,3/2} - p\,^2D_{3/2\,5/2}$.

		$5s\,(^3P)$	
		$^2P_{1/2}$ 98895,9	$^2P_{3/2}$ 101356,1
$p\,^2D_{3/2}$ 75003,6	ν beob.	(4) 23 892,38	(5) 26 352,52
	ν ber.	23 892,3	26 352,5
$p\,^2D_{5/2}$ 75813,0	ν beob.		(4) 25 543,08
	ν ber.		25 543,1

Tabelle 13. $p\,^2D_{3/2\,5/2} - 4d\,(^3P)\,^2S_{1/2}\,^2P_{1/2\,3/2}\,^2D_{3/2\,5/2}\,^2F_{5/2\,7/2}$.

		$^2D_{3/2}$ 75003,6	$^2D_{5/2}$ 75813,0
$4d\,(^3P)\,^2S_{1/2}$ 98573,2	ν beob.	?	
	ν ber.	23 569,6	
$4d\,(^3P)\,^2P_{3/2}$ 97052,5	ν beob.	(1) 22 048,79	(1) 21 240,07
	ν ber.	22 048,9	21 239,5
$4d\,(^3P)\,^2P_{1/2}$ 96759,2	ν beob.	?	
	ν ber.	21 755,6	
$4d\,(^3P)\,^2D_{5/2}$ 97268,7	ν beob.	(1) 22 265,99	?
	ν ber.	22 265,1	21 455,7
$4d\,(^3P)\,^2D_{3/2}$ 98230,5	ν beob.	(2) 23 226,93	(2) 22 417,12
	ν ber.	23 226,9	22 417,5
$4d\,(^3P)\,^2F_{7/2}$ 98977,1	ν beob.		(3) 23 161,98
	ν ber.		23 164,1
$4d\,(^3P)\,^2F_{5/2}$ 99851,3	ν beob.	(2) 24 848,22	(1) 24 038,87
	ν ber.	24 848,2	24 038,8

Tabelle 14.

$4d\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}\;{}^2P_{1/2,\,3/2}\;{}^2D_{3/2,\,5/2}\;{}^2F_{5/2,\,7/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}\;{}^2P_{1/2,\,3/2}\;{}^2D_{3/2,\,5/2}\;{}^2F_{5/2,\,7/2}$.

		$4f\,(^3P)$			
		${}^2F_{7/2}$ 124537,6	${}^2F_{5/2}$ 121966,5	${}^2D_{5/2}$ 120407,9	${}^2D_{3/2}$ 120316,4
$4d\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}$ 98573,2	ν beob.				(4) 21743,25
	ν ber.				21743,2
$4d\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$ 97052,5	ν beob.		?	(10) 23355,87	(5) 23263,85
	ν ber.		24914,0	23355,4	23263,9
$4d\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$ 96759,2	ν beob.				(2) 23556,57
	ν ber.				23557,2
$4d\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$ 97268,7	ν beob.	?	(2) 24697,28	(7) 23139,62	(4) 23047,66
	ν ber.	27268,9	24697,8	23139,2	23047,7
$4d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ 98230,5	ν beob.		(10) 23735,99	(3) 22178,61	?
	ν ber.		23736,0	22177,4	22085,9
$4d\,(^3P)\,{}^2F_{7/2}$ 98977,1	ν beob.	(2) 25561,10	(3) 23990,19	(0) 21430,89	
	ν ber.	25560,5	23989,4	21430,8	
$4d\,(^3P)\,{}^2F_{5/2}$ 99851,3	ν beob.	(1) 24685,87	?	?	?
	ν ber.	24686,3	22115,2	20556,6	20465,1

		$4f\,(^3P)$		
		${}^2P_{3/2}$ 121051,5	${}^2P_{1/2}$ 120587,1	${}^2S_{1/2}$ 119999,2
$4d\,(^3P)\,{}^2S_{1/2}$ 98573,2	ν beob.	(2) 22477,14	(5) 22013,83	?
	ν ber.	22478,3	22013,9	21426,0
$4d\,(^2P)\,{}^2P_{3/2}$ 97052,5	ν beob.	(6) 23999,17	(8) 23534,22	(2) 22946,62
	ν ber.	23999,0	23534,6	22946,7
$4d\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$ 96759,2	ν beob.	(2) 24292,85	(10) 23828,31	(7) 23139,62
	ν ber.	24293,3	23828,9	23139,0
$4d\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$ 97268,7	ν beob.	?		
	ν ber.	23782,8		
$4d\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ 98230,5	ν beob.	?	?	(1) 21769,31
	ν ber.	22821,0	22356,6	21768,7
$4d\,(^3P)\,{}^2F_{7/2}$ 98977,1	ν beob.			
	ν ber.			
$4d\,(^3P)\,{}^2F_{5/2}$ 99851,3	ν beob.	?		
	ν ber.	21200,2		

Tabelle 15. $5s\,(^3P)\,{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2} - 4f\,(^3P)\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}$.

		$5s\,(^3P)$		
		$^4P_{5/2}$ 98 674,4	$^4P_{3/2}$ 96 753,3	$^4P_{1/2}$ 95 270,0
$4f\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$ 121 051,5	ν beob.	(8) 22 376,92	(4) 24 298,45	?
	ν ber.	22 377,1	24 298,2	25 781,5
$4f\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$ 120 587,1	ν beob.		(6) 23 833,88	(5) 25 317,01
	ν ber.		23 833,8	25 317,1
$4f\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$ 120 407,9	ν beob.	(8) 21 733,72	(4) 23 654,55	
	ν ber.	21 733,5	23 654,6	
$4f\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ 120 316,4	ν beob.	?	?	?
	ν ber.	21 642,0	23 536,1	25 046,4

Tabelle 16. $5s\,(^3P)\,{}^2P_{1/2\,3/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2}$.

		$5s\,(^3P)$	
		$^2P_{1/2}$ 98 895,9	$^2P_{3/2}$ 101 356,1
$5p\,(^1D)\,{}^2F_{7/2}$ 138 736,3			
$5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$ 139 172,2	ν beob.		(2) 37 817,67
	ν ber.		37 816,1
$5p\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ 137 755,0	ν beob.	(1) 38 859,85	(1) 36 400,03
	ν ber.	38 859,11	36 398,9
$5p\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$ 137 867,0	ν beob.		(3) 36 510,23
	ν ber.		36 510,9
$5p\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$ 136 561,3	ν beob.	(2) 37 667,07	?
	ν ber.	37 665,4	35 205,2
$5p\,(^1D)\,{}^2P_{1/2}$ 136 503,1	ν beob.	?	?
	ν ber.	37 607,2	35 147,0

Tabelle 17. $5s\,(^1D)\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 5p\,(^1D)\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2}$.

		$5s\,(^1D)$	
		$^2D_{5/2}$ 111 044,9	$^2D_{3/2}$ 111 805,6
$5p\,(^1D)\,{}^2F_{7/2}$ 138 736,3	ν beob.	?	
	ν ber.	27 691,4	
$5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$ 139 172,2	ν beob.	(0) 28 126,38	(4) 27 366,62
	ν ber.	28 127,3	27 366,6
$5p\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$ 137 867,0	ν beob.	?	(1) 26 061,52
	ν ber.	26 822,1	26 061,4
$5p\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ 137 755,0	ν beob.	(0) 26 709,12	?
	ν ber.	26 710,1	25 949,4
$5p\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$ 136 561,3	ν beob.	(2) 25 516,35	(5) 24 755,74
	ν ber.	25 516,4	24 755,7
$5p\,(^1D)\,{}^2P_{1/2}$ 136 503,1	ν beob.		(2) 24 697,28
	ν ber.		24 697,5

Tabelle 18.

$5p\,(^1D)\,{}^2F_{5/2\,7/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2P_{1/2\,3/2} - 5d\,(^1D)\,{}^2G_{7/2\,9/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2S_{1/2}$.

		$5p\,(^1D)$					
		$^2F_{7/2}$ 138 736.3	$^2F_{5/2}$ 139 172,2	$^2D_{5/2}$ 137 867,0	$^2D_{3/2}$ 137 755,0	$^2P_{3/2}$ 136 561,3	$^2P_{1/2}$ 136 503,1
$5d\,(^1D)\,{}^2G_{9/2}$	ν beob.	?					
	ν ber.	. . . . .					
$5d\,(^1D)\,{}^2G_{7/2}$ 156 071,0	ν beob.	(1) 17 334,79	(1) 16 898,70	?			
	ν ber.	17 334,7	16 898,8	18 204,0			
$5d\,(^1D)\,{}^2F_{7/2}$ 155 710,2	ν beob.	(3) 16 973,98	(1) 16 538,03	?			
	ν ber.	16 973,9	16 538,0	17 843,2			
$5d\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$ 154 808,8	ν beob.	(1) 16 072,68	(1) 15 636,15	(1) 16 942,34	(1) 17 053,93	?	
	ν ber.	16 072,5	15 636,6	16 941,8	17 053,8	18 247,5	
$5d\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$ 154 187,9	ν beob.	(3) 15 451,45	(1) 15 015,75	(1) 16 331,08	(1) 16 432,75	?	
	ν ber.	15 451,6	15 015,7	16 330,9	16 432,9	18 626,6	
$5d\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ 153 643,3	ν beob.		(1) 14 471,17	(1) 15 776,26	?	(1) 17 083,13	?
	ν ber.		14 471,1	15 776,3	15 888,3	17 082,0	17 140,2
$5d\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$ 153 307,8	ν beob.			(2) 15 441,02	(0) 15 552,94	(1) 16 746,10	(1) 16 804,25
	ν ber.			15 440,8	15 552,8	16 746,5	16 804,7
$5d\,(^1D)\,{}^2P_{1/2}$ 152 690,9	ν beob.				?	(0) 16 129,73	(1) 16 187,66
	ν ber.				14 935,9	16 129,6	16 187,8
$5d\,(^1D)\,{}^2S_{1/2}$ 152 197,4	ν beob.				?	(1) 15 636,15	(1) 15 694,23
	ν ber.				14 442,4	15 636,1	15 694,3

Tabelle 19.

$5s\,(^1D)\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 5p\,(^3P)\,{}^2D_{3/2\,5/2}$.

		$5s\,(^1D)$	
		$^2D_{3/2}$ 111 805,6	$^2D_{5/2}$ 111 044,9
$5p\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ 121 273,1	ν beob.		(3) 10 228,71
	ν ber.	9467,5	10 228,2
$5p\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$ 120 387,1	ν beob.		
	ν ber.	8581,5	9 342,2

Tabelle 20.

$p\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 5s\,(^1D)\,{}^2D_{3/2\,5/2}$.

		p	
		$^2D_{3/2}$ 75 003 6	$^2D_{5/2}$ 75 813,0
$5s\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$ 111 044,9	ν beob.	(2) 36 040,49	(4) 35 230,71
	ν ber.	36 041,3	35 231,9
$5s\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ 111 805,6	ν beob.	(3) 36 802,27	(3) 35 992,35
	ν ber.	36 802,0	35 992,6

Tabelle 21.

$4f\,(^3P)\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2} - 4d\,(^1S)\,{}^2D_{1/2\,3/2}$.

		$4d\,(^1S)$	
		$^2D_{3/2}$ 137 868,7	$^2D_{5/2}$ 136 375,1
$4f\,(^3P)\,{}^2F_{7/2}$ 124 537,6	ν beob.		
	ν ber.		
$4f\,(^3P)\,{}^2F_{5/2}$ 121 966,5	ν beob.	(1) 15 902,94	
	ν ber.	15 902,2	
$4f\,(^3P)\,{}^2D_{3/2}$ 120 316,4	ν beob.	(0) 17 552,28	(1) 16 058,33
	ν ber.	17 552,3	16 058,7
$4f\,(^3P)\,{}^2D_{5/2}$ 120 407,9	ν beob.	(1) 17 462,78	(0) 15 967,25
	ν ber.	17 461,8	15 967,2
$4f\,(^3P)\,{}^2P_{3/2}$ 121 051,5	ν beob.	?	(1) 15 324,14
	ν ber.	16 817,2	15 323,6
$4f\,(^3P)\,{}^2P_{1/2}$ 120 587,1	ν beob.	(2) 17 282,17	
	ν ber.	17 281,6	

Tabelle 22.

$4d\,(^1S)\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 5f\,(^1D)\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2}$.

		$4d\,(^1S)$	
		$^2D_{3/2}$ 137 868,7	$^2D_{5/2}$ 136 375,1
$5f\,(^1D)\,{}^2P_{1/2}$ 158 706,7	ν beob.	(2) 20 837,69	
	ν ber.	20 838,0	
$5f\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$ 159 461,8	ν beob.	(3) 21 593,08	(5) 23 086,68
	ν ber.	21 593,1	23 086,7
$5f\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ 159 581,4	ν beob.	(12) 21 712,67	(2) 23 206,39
	ν ber.	21 712,7	23 206,3
$5f\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$ 160 107,3	ν beob.	(3) 22 239,04	(12) 23 731,88
	ν ber.	22 238,6	23 732,2
$5f\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$ 160 723,5	ν beob.	(3) 22 854,77	(1) 24 348,41
	ν ber.	22 854,8	24 348,4
$5f\,(^1D)\,{}^2F_{7/2}$ 161 749,2	ν beob.		(3) 25 374,13
	ν ber.		25 374,1

Tabelle 23.

$5f\,(^1D)\,{}^2P_{1/2\,3/2}\,{}^2D_{3/2\,5/2}\,{}^2F_{5/2\,7/2} - 5d\,(^1S)\,{}^2D_{3/2\,5/2}$.

		$5d\,(^1S)$	
		$^2D_{3/2}$ 177 672,7	$^2D_{5/2}$ 176 491,7
$5f\,(^1D)\,{}^2P_{1/2}$ 158 706,7	ν beob.	(10) 18 965,60	
	ν ber.	18 966,0	
$5f\,(^1D)\,{}^2P_{3/2}$ 159 461,8	ν beob.	(0) 18 210,55	(1) 17 030,25
	ν ber.	18 210,9	17 029,9
$5f\,(^1D)\,{}^2D_{3/2}$ 159 581,4	ν beob.	?	(1) 16 910,07
	ν ber.	18 091,3	16 910,3
$5f\,(^1D)\,{}^2D_{5/2}$ 160 107,3	ν beob.	(0) 17 565,69	(8) 16 383,84
	ν ber.	17 565,4	16 384,1
$5f\,(^1D)\,{}^2F_{5/2}$ 160 723,5	ν beob.	(1) 16 949,38	?
	ν ber.	16 949,2	15 768,2
$5f\,(^1D)\,{}^2F_{7/2}$ 161 749,2	ν beob.		(0) 14 742,50
	ν ber.		14 742,5

Tabelle 24.

$5s\,(^3P)\,{}^2P_{1/2\,3/2} - {}^2P_{1/2\,3/2}$.

		$5s\,(^3P)$	
		$^2P_{1/2}$ 98 895,9	$^2P_{3/2}$ 101 356,1
$^2P_{1/2}$ 114 179,4	ν beob.	(2) 15 283,43	(4) 12 823,39
	ν ber.	15 283,5	12 823,3
$^2P_{3/2}$ 114 498,4	ν beob.	(1) 15 602,38	(3) 13 142,57
	ν ber.	15 602,5	13 142,3

Tabelle 25.

$5p\,(^3P)\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2} - X_{3/2\,5/2\,7/2}\,Y_{1/2\,3/2\,5/2}$.

		$5p\,(^3P)$			
		$^4D_{7/2}$ 119 308,5	$^4D_{5/2}$ 118 398,0	$^4D_{3/2}$ 117 739,6	$^4D_{1/2}$ 117 405,9
$X_{7/2}$ 134 418,2	ν beob.	(0) 15 109,68	(1) 16 020,27		
	ν ber.	15 109,7	16 020,2		
$X_{5/2}$ 134 506,2	ν beob.	(1) 15 197,86	(1) 16 108,08	(1) 16 766,55	
	ν ber.	15 197,7	16 108,2	16 766,6	
$X_{3/2}$ 134 468,1	ν beob.		(1) 16 070,28	(2) 16 728,36	?
	ν ber.		16 070,1	16 728,5	17 062,2
$Y_{5/2}$ 131 264,1	ν beob.	(2 u) 11 955,59	(2) 12 866,23	(10) 13 524,40	
	ν ber.	11 955,6	12 866,1	13 524,5	
$Y_{3/2}$ 131 859,2	ν beob.		(1) 13 461,07	(2 u) 14 120,78	(2) 14 453,45
	ν ber.		13 461,2	14 119,6	14 453,3
$Y_{1/2}$ 132 210,5	ν beob.			(1) 14 471,17	(0) 14 804,21
	ν ber.			14 470,9	14 804,6

Tabelle 26. Termtabelle des Se II.

Die Terme sind nicht absolut normiert, sondern der tiefste Term $4s^2\,4p^3\,{}^4S$ ist willkürlich als Null angenommen, und alle anderen Terme sind darauf bezogen. Die Terme müßten in dieser Schreibweise negativ eingetragen werden, doch wurde darauf verzichtet.

$4s^2\,4p^3\,4p$	$^4S_{3/2}$: 0		$^2D_{3/2}$ $^2D_{5/2}$	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$
Grenze s^2p^4	$^3P_{0,\,1,\,2}$		$^1D_2$	$^1S_0$
$5s$	$^4P_{1/2}$: 95 270,0	$^2P_{1/2}$: 98 895,9	$^2D_{5/2}$: 111 044,9	$^2S_{1/2}$
	$^4P_{3/2}$: 96 753,3	$^2P_{3/2}$: 101 356,1	$^2D_{3/2}$: 111 805.6	
	$^4P_{5/2}$: 98 674,4			

Tabelle 26 (Fortsetzung).

$4s^2 4p^2 {}^4p$	$^4S_{3/2}$: 0		$^2D_{3/2}$ $^2D_{5/2}$	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$
Grenze $s^2 p^4$	$^3P_{0,1,2}$		$^1D_2$	$^1S_0$
	$^4F_{3/2}$: 100 295,2	$^2F_{5/2}$: 99 851,3	$^2G_{7/2}$	$^2D_{3/2}$: 137 868,7
	$^4F_{5/2}$: 97 985,0	$^2F_{7/2}$: 98 977,1	$^2G_{9/2}$	$^2D_{5/2}$: 136 375,1
	$^4F_{7/2}$: 97 403,5			
	$^4F_{9/2}$: 96 968,1		$^2F_{5/2}$	
			$^2F_{7/2}$	
	$^4D_{1/2}$: 101 985,2	$^2D_{3/2}$: 98 230,5		
	$^4D_{3/2}$: 102 331,3	$^2D_{5/2}$: 97 268,7	$^2D_{3/2}$	
$4d$	$^4D_{5/2}$: 102 865,0		$^2D_{5/2}$	
	$^4D_{7/2}$: 103 012,9			
			$^2P_{1/2}$	
	$^4P_{1/2}$: 106 891,4	$^2P_{1/2}$: 96 759,2	$^2P_{3/2}$	
	$^4P_{3/2}$: 106 824,0	$^2P_{3/2}$: 97 052,5		
	$^4P_{5/2}$: 106 729,7		$^2S_{1/2}$	
	$^4S_{3/2}$: 101 078,0	$^2S_{1/2}$: 98 573,2		
	$^4G_{5/2}$: 116 998,6	^2G	$^2H_{9/2}$	$^2F_{5/2}$
	$^4G_{7/2}$: 117 734,7		$^2H_{11/2}$	$^2F_{7/2}$
	$^4G_{9/2}$: 118 590,1			
	$^4G_{11/2}$		$^2G_{7/2}$	
			$^2G_{9/2}$	
	$^4F_{3/2}$: 115 672,9	$^2F_{5/2}$: 121 966,5		
	$^4F_{5/2}$: 115 283,1	$^2F_{7/2}$: 124 537,6	$^2F_{5/2}$	
	$^4F_{7/2}$: 114 920,1		$^2F_{7/2}$	
	$^4F_{9/2}$: 113 620,8			
			$^2D_{3/2}$	
$4f$	$^4D_{1/2}$	$^2D_{3/2}$: 120 407,9	$^2D_{5/2}$	
	$^4D_{3/2}$: 114 425,7	$^2D_{5/2}$: 120 316,4		
	$^4D_{5/2}$: 115 037,4		$^2P_{1/2}$	
	$^4D_{7/2}$		$^2P_{3/2}$	
	$^4P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$: 121 051,5	$^2S_{1/2}$	
	$^4P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$: 120 587,1		
	$^4P_{5/2}$			
	$^4S_{3/2}$	$^2S_{1/2}$: 119 999,2		
	$^4D_{1/2}$: 117 405,9	$^2D_{3/2}$: 121 273,1	$^2F_{5/2}$: 139 172,2	$^2P_{1/2}$
	$^4D_{3/2}$: 117 739,6	$^2D_{5/2}$: 120 387,1	$^2F_{7/2}$: 138 736,3	$^2P_{3/2}$
$5p$	$^4D_{5/2}$: 118 398,0			
	$^4D_{7/2}$: 119 308,5		$^2D_{3/2}$: 137 755,0	
			$^2D_{5/2}$: 137 867,0	

Tabelle 26 (Fortsetzung).

$4s^2 4p^2 4p$	$^4S_{3/2}$: 0		$^2D_{3/2}$ $^2D_{5/2}$	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$
Grenze $s^2 p^4$	$^3P_{0,\,1,\,2}$		$^1D_2$	$^1S_0$
5 p	$^4P_{1/2}$: 114 298,7 $^4P_{3/2}$: 114 711,7 $^4P_{5/2}$: 116 068,1 $^4S_{3/2}$: 116 776,7	$^2P_{1/2}$: 120 670,9 $^2P_{3/2}$: 117 924,4 $^2S_{1/2}$: 123 687,5	$^2P_{1/2}$: 136 503,1 $^2P_{3/2}$: 136 561,3	
6 s	$^4P_{1/2}$: 134 043,3 $^4P_{3/2}$: 135 635,5 $^4P_{5/2}$: 136 247,2	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}$ $^2D_{5/2}$	$^2S_{1/2}$
5 d	$^4F_{3/2}$: 142 374,0 $^4F_{5/2}$: 143 341,8 $^4F_{7/2}$: 144 626,0 $^4F_{9/2}$: 145 548,6 $^4D_{1/2}$: 140 464,6 $^4D_{3/2}$: 141 086,0 $^4D_{5/2}$: 142 609,3 $^4D_{7/2}$: 143 132,8 $^4P_{1/2}$: 138 525,5 $^4P_{3/2}$: 140 940,1 $^4P_{5/2}$: 142 302,1 $^4S_{3/2}$	$^2F_{5/2}$: 138 711,2 $^2F_{7/2}$: 139 194,8 $^2D_{3/2}$: 139 658,1 $^2D_{5/2}$: 140 410,0 $^2P_{1/2}$: 141 144,3 $^2P_{3/2}$: 141 365,3 $^2S_{1/2}$: 139 252,7	$^2G_{7/2}$: 156 071,0 $^2G_{9/2}$ $^2F_{5/2}$: 154 808,8 $^2F_{7/2}$: 155 710,2 $^2D_{3/2}$: 153 643,3 $^2D_{5/2}$: 154 187,9 $^2P_{1/2}$: 152 690,9 $^2P_{3/2}$: 153 307,8 $^2S_{1/2}$: 152 197,4	$^2D_{3/2}$: 177 672,7 $^2D_{5/2}$: 176 491,7
5 f			$^2H_{9/2\ 11/2}$ $^2G_{7/2\ 9/2}$ $^2F_{5/2}$: 160 723,5 $^2F_{7/2}$: 161 749,2 $^2D_{3/2}$: 159 581,4 $^2D_{5/2}$: 160 107,3 $^2P_{1/2}$: 158 706,7 $^2P_{3/2}$: 159 461,8 $^2S_{1/2}$	

Nicht eingeordnete Terme:

p $^2D_{3/2}$: 75 003,6, $^2D_{5/2}$: 75 813,0 (Tabelle 12, 13, 20)

p $^2P_{1/2}$: 114 179,4, $^2P_{3/2}$: 114 498,4 (Tabelle 24)

$x_{3/2}$: 134 468,1; $x_{5/2}$: 134 506,2; $x_{7/2}$: 134 418,2

$y_{1/2}$: 132 210,5; $y_{3/2}$: 131 859,2; $y_{5/2}$: 131 264,1 (Tabelle 25)

Die Dubletterme $4\,d\,(^3P)$ mußten (Tabelle 12, 13) über einen ^2D-Term bei 75000 (siehe auch Tabelle 20) bestimmt werden. Eine Deutung dieses Terms ist nach dem in Tabelle 2 angegebenen theoretischen Termschema nicht widerspruchsfrei möglich, doch ist diese Frage für den weiteren Termanschluß ohne Bedeutung.

Durch die in Tabelle 14 dargestellten Kombinationen werden dann noch die Terme $4\,f\,(^3P)\,^2S\,^2P\,^2D\,^2F$ ermittelt, die durch den verbotenen Übergang $4\,f\,(^3P)^2 - 5\,s\,(^3P)\,^4P$ (Tabelle 15) nochmals eine Kontrolle des Anschlusses der Dubletterme an das Quartettsystem erlauben.

8. Die tiefsten Terme des Se III-Spektrums ^3P und ^1D, die die Grenzterme des Se II-Spektrums ergeben, haben nach der Analyse des S III-Spektrums von Badami und Rao[1]) einen Abstand von etwa 10000 Frequenzeinheiten.

Die Linien der Tabelle 16 schließen die Terme des ^1D-Systems an die Terme des ^3P-Systems an. Diese Linien sind in der Wellenlängentabelle nicht geführt, da unterhalb 3500 Å nur das Gebiet von 2900 bis 2500 Å in dritter Ordnung gegen Selenlinien in zweiter Ordnung ausgemessen wurde.

Die in Tabelle 17 und 18 angegebenen Kombinationen dienen zur Bestimmung der Terme $5\,s\,(^1D)$ bzw. $5\,d\,(^1D)$ an den Term $5\,p\,(^1D)\,^2D$. Der Term $5\,s\,(^1D)\,^2D$ kombiniert nun (Tabelle 19) mit $5\,p\,(^3P)\,^2D$ und durch ein vollständiges Multiplett auch mit dem Term ^2D bei 75000 (Tabelle 20). Durch dieses Multiplett wird einerseits dieser Term (siehe Ziffer 7) und auch die wiedergegebenen Zuordnungen der Terme des ^1D-Systems gestützt.

9. Die Terme des *^1S-Systems*, deren Abstand von denen des ^1D-Systems aus dem Se III-Spektrum nicht bekannt ist, werden an die Dubletterme der Kontiguration $4\,f\,(^3P)$ angeschlossen.

Der mit den in Tabelle 21 geführten Kombinationen ermittelte Term $4\,d\,(^1S)$ dient dann zur Bestimmung des Terms $5\,f\,(^1D)$ (Tabelle 22), der seinerseits durch die Multiplette der Tabelle 23 schließlich den Term $5\,d\,(^1S)$ ergibt.

10. Die Tabellen 24 und 25 geben vollständige Multiplette wieder, durch die dann noch drei weitere Terme festgelegt werden, deren eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Elektronenkonfiguration bis jetzt noch nicht möglich ist und die deshalb in der Termtabelle getrennt angegeben sind.

11. In Tabelle 26 sind alle durch die angegebene Analyse festgelegten Terme des Selenfunkenspektrums zusammengestellt. Durch die beabsichtigte

---

[1]) J. S. Badami u. K. R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 387, 1933.

Wellenlängenmessung der ultravioletten Linien wird es möglich sein, die bis jetzt noch nicht bekannten tiefen Terme zu ermitteln und auch höhere Terme festzulegen, so daß dann eine Serienrechnung und damit eine absolute Normierung der Terme möglich wird.

Für die Überlassung des Komparators und der Rechenmaschine sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. K. W. Meißner für das große Interesse an vorliegender Arbeit und für wertvolle Diskussionen auch an dieser Stelle herzlich danken.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, August 1934.

Das Bandenspektrum des Manganoxyds.

Von **A. K. Sen Gupta** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Juni 1934.)

Einleitung. Ein in Luft brennender Manganbogen sendet ein helles Bandenspektrum aus, das aus einer großen Anzahl nach der Seite längerer Wellenlängen abschattierter Bandenköpfe besteht und zwischen 4800 und 6700 Å liegt. Die meisten dieser Bandenköpfe sind schon von älteren Forschern[1]) unter verschiedenen Anregungsbedingungen beobachtet worden. Watts hat sie als erster in dem Flammenspektrum einer Bessemerbirne entdeckt, während Hartley sie auch in dem Spektrum einer mit einem Mangansalz oder einer Manganlegierung gespeisten Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme fand. Lecoq bemerkte sie dagegen in dem Funkenspektrum einer Manganchloridlösung. Aber erst Casaretto versuchte eine genaue Darstellung der Banden zu geben, und er fand, daß einige unter ihnen eine besondere Struktur ohne Bandenkopf aufwiesen. Eder und Valenta[2]) haben wunderbare Aufnahmen dieser Banden veröffentlicht und ihre Köpfe vermessen. Sie schrieben sie dem Oxyd des Metalles zu. Die Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, daß diese Banden in einem in oxydierender Atmosphäre brennenden Manganbogen stark entwickelt sind.

1927 gaben Mecke und Guillery[3]), offenbar unter Verwendung der Daten von Eder und Valenta, eine Schwingungsquantenanalyse dieser Banden gemeinsam mit denen einer Reihe anderer Oxyde. Die meisten dieser Oxydspektren sind in den letzten Jahren weiter untersucht worden, um die Genauigkeit der vorhandenen Daten zu steigern. In einigen Fällen sind hierbei neue Banden einem System hinzugefügt worden, während in anderen Fällen neue Bandensysteme verzeichnet wurden. Mit der Aussicht auf diese beiden Möglichkeiten wurde die vorliegende Untersuchung in Angriff genommen. Wenn auch für das Manganoxyd kein neues Bandensystem gefunden wurde, so sind doch eine Anzahl von neuen Banden des bekannten Systems vermessen worden, die bisher noch nicht angegeben waren.

---

[1]) Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser, Bd. V, S. 768, 1910. — [2]) J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911. — [3]) R. Mecke u. M. Guillery, Phys. ZS. **28**, 514, 1927.

Versuchsanordnung. Die Flamme in der unmittelbaren Umgebung eines Bogens mit reinem, metallischem Mangan wurde photographiert und lieferte das Spektrum. Hierzu wurden Manganperlen in die Höhlung eines senkrecht stehenden, als Kathode dienenden Kupferstabes gebracht und ein Bogen zwischen der Metallperle und einem dünnen horizontalen Kohlestab, der als Anode diente, gebrannt. Der Strom betrug zwischen 3 und 5 Amp. Wenn der Bogen einmal heiß ist, kann er stetig zwischen Kohle und Manganperle unter geringer Nachregelung des Stromes gebrannt werden. Es entsteht eine intensive Flamme, und man kann das Spektrum photographieren, indem man entweder die Flamme oder den Bogen auf den Spalt des Spektrographen abbildet. Das Flammenspektrum verlangt lange Belichtung, während zur Aufnahme des Bogens mit einem Prismenspektrographen im Sichtbaren 15 bis 30 Minuten Belichtungszeit genügen.

Zur Aufnahme des Spektrums wurde ein Hilgerscher E 1-Spektrograph in Littrowscher Anordnung mit auswechselbarem, optischem System aus Quarz bzw. Glas benutzt. Der rote Teil des Spektrums wurde auf Ilford Special Rapid panchromatischen Platten aufgenommen, während für das grüne Gebiet Ilford-Autofilter-Platten Verwendung fanden. Außerdem wurden die Banden mit einem 6 Fuß-Konkavgitter aufgenommen (Fig. 1c und 1d). Als Vergleichsspektren wurde ein Eisenbogen und Neonlinien benutzt. Die Ausmessung der Spektrogramme geschah mit einem Gaertnerschen Komparatar großer Genauigkeit. Wie schon Casaretto bemerkte, haben einige der Manganoxydbanden, nämlich (0, 0), (0, 1) und (0, 2), keine scharfen und deutlichen Bandenköpfe.

Dies interessante Merkmal dieser Banden ist einer Untersuchung wert. Wir haben die Absicht, die Strukturanalyse der Banden mit Hilfe der starken Dispersion eines 21 Fuß-Konkavgitters durchzuführen, das vor kurzem im hiesigen Laboratorium aufgestellt worden ist.

Die neuen Daten für die Bandenköpfe des Manganoxyds mit den zugehörigen Schwingungsquantenzahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sei erwähnt, daß einige der von Casaretto sowohl wie von Eder und Valenta im Gebiet kürzerer Wellenlängen angegebenen Banden in den vorliegenden Spektrogrammen nicht erschienen. Sie können entweder von irgendeinem anderen Molekül herrühren oder von einer bloßen Anhäufung von einzelnen Linien, die so das Aussehen von Bandenköpfen haben.

Die Schwingungsanalyse von Mecke und Guillery bleibt im wesentlichen unverändert; nur wurden einige Unregelmäßigkeiten ihres Schemas durch Verwendung unserer Daten beträchtlich ausgeglichen; wir glauben, daß unsere Angaben genauer als die bisher bekannten sind. Die in den

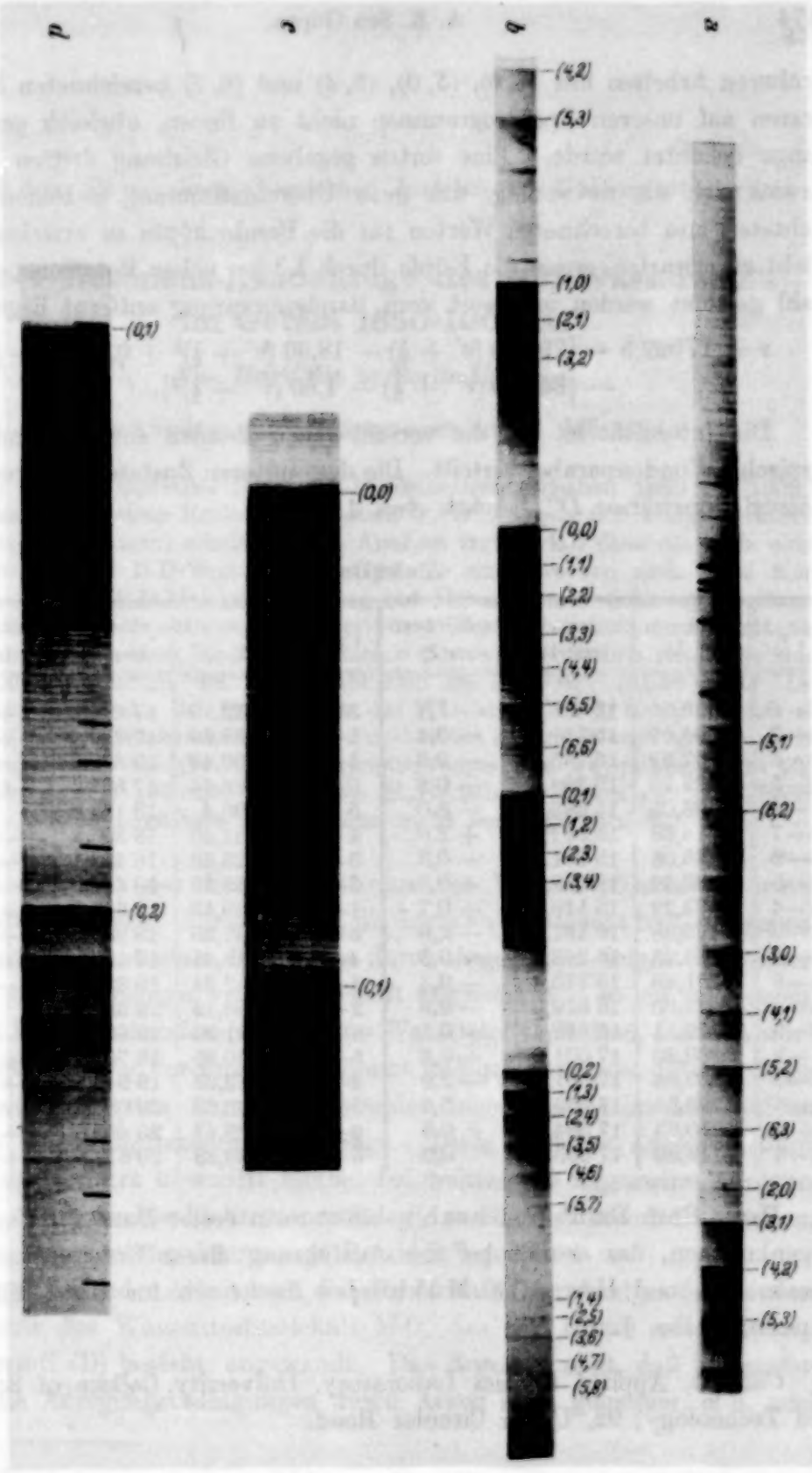


Fig. 1a bis d: Banden des Manganoxyds.
a und b: Hilgerscher Glasspektrograph. c und d: 1. Ordnung, 6 Fuß-Konkavgitter.

früheren Arbeiten mit (4, 0), (5, 0), (6, 4) und (6, 5) bezeichneten Banden waren auf unseren Spektrogrammen nicht zu finden, obgleich genügend lange belichtet wurde. Eine unten gegebene Gleichung dritten Grades erwies sich als notwendig, um gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten für die Bandenköpfe zu erzielen. Dies steht zu erwarten, wenn die Köpfe durch Linien hoher Rotationsquantenzahl gebildet werden und weit vom Bandenursprung entfernt liegen:

$$\nu = 17922{,}5 + \left\{792{,}00\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 18{,}30\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}81\,(v' + \tfrac{1}{2})^3\right\} - \left\{840{,}70\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}89\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\right\}.$$

Die Intensität ist auf die verschiedenen Banden entsprechend einer typischen Condonparabel verteilt. Die dem unteren Zustand entsprechende Dissoziationswärme D'' beträgt etwa 4,4 Volt.

Tabelle 1.

v', v''	λ (I. Å)	ν (cm^{-1})	beob.—ber. (cm^{-1})	v', v''	λ (I. Å)	ν (cm^{-1})	beob.—ber. (cm^{-1})
5—8	6635,52	15 066,3	— 1,1	3—3	5672,78	17 623,2	+ 0,7
4—7	6594,69	15 159,5	— 0,4	2—2	5638,90	17 729,0	+ 0,5
3—6	6557,69	15 245,1	— 2,3	1—1	5609,49	17 820,5	— 1,5
2—5	6523,79	15 324,3	— 0,8	0—0	5586,44	17 895,5	+ 0,6
1—4	6498,05	15 385,1	— 3,0	5—4	5500,4	18 175,5	0,0
5—7	6314,68	15 831,7	+ 2,0	4—3	5461,40	18 305,2	— 1,9
4—6	6275,05	15 931,7	— 0,3	3—2	5423,82	18 432,1	— 1,7
3—5	6237,22	16 028,4	— 0,9	2—1	5389,36	18 549,9	— 0,8
2—4	6203,22	16 116,1	— 0,7	1—0	5359,43	18 653,5	+ 0,6
1—3	6175,88	16 187,6	— 2,0	5—3	5267,25	18 980,0	+ 3,0
0—2	6154,93	16 242,6	— 0,3	4—2	5228,47	19 120,7	+ 2,3
4—5	5981,48	16 713,6	— 0,3	3—1	5192,34	19 253,9	— 1,0
3—4	5944,00	16 819,0	— 2,0	2—0	5158,13	19 381,6	0,0
2—3	5909,11	16 918,4	+ 0,1	6—3	5091,93	19 633,5	— 3,3
1—2	5880,30	17 001,2	+ 0,3	5—2	5050,95	19 792,7	+ 4,5
0—1	5859,65	17 061,1	— 2,9	4—1	5013,03	19 942,5	+ 3,0
6—6	5793,55	17 255,8	— 5,9	3—0	4976,39	20 089,3	+ 3,4
5—5	5750,63	17 384,6	+ 0,9	6—2	4888,47	20 450,6	+ 2,5
4—4	5710,89	17 505,6	0,0	5—1	4849,83	20 613,5	+ 3,9

Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh gebührt mein bester Dank für das Entgegenkommen, das er mir bei der Ausführung dieser Untersuchung erwiesen hat, und Herrn B. C. Mukherjee danke ich für seine Hilfe im experimentellen Teil.

Calcutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology; 92, Upper Circular Road.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Über Resonanz-Bandenzüge des HD-Wasserstoffs im Gebiet 1650–1000 Å.

Von **Kurt Mie** in Berlin-Halensee.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

In HD werden selektive Rotations-Dublettserien zwischen 1650 bis 1000 Å in Emission aus einer Entladung in etwa 0,3 mm Argon mit wenig schwerem Wasserstoff (0,02 mm) erhalten. Die Analyse ergibt, daß diese als Teile eines HD-Lyman- und HD-Werner-Bandensystems anzusprechen sind. Die Konstanten für das HD-Molekül in bezug auf Rotation und Schwingung stehen innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit in völliger Übereinstimmung mit den Beträgen, die aus dem H_2-Molekül mittels der Isotopentheorie erhältlich sind. Die Nullpunktsenergie des HD ergibt sich zu 1888 cm^{-1} (5,359 kcal). Der Elektronensprung T_e der Bandenzüge des HD ist um 15 ± 10 cm^{-1} höher als in H_2. (Die entsprechende Anregung im D-Atom ist um 30 cm^{-1} größer als im H-Atom.) Eine Analyse des Elektronensprunges von Jeppesen hatte eine Vergrößerung um 135 cm^{-1} (gegenüber H_2) ergeben. Dieser mit der Theorie unvereinbare Betrag kann nicht bestätigt werden.

Die Analyse des Bandenspektrums des Wasserstoffmoleküls wurde durch eine besondere Anregungsart, die Lyman[1]) entdeckt hat, weitgehend gefördert. Er hat einer Entladung durch Argon von einigen Millimetern Druck geringe Mengen von Wasserstoff zugesetzt und so ein sehr vereinfachtes Emissionsbandenspektrum des Wasserstoffs erhalten, das Witmer[2]) gedeutet hat. Die Vereinfachung kommt dadurch zustande, daß das Argon in seinen niedrigsten Anregungszuständen seine Energie im Stoß auf unerregte Wasserstoffmoleküle überträgt. Diese selektive Anregung durch Stöße zweiter Art übertrifft hierbei bei weitem die allgemeine Anregung des H_2 durch direkte Elektronenstöße. So wurde die Intensitätsverteilung in dem Wasserstoffspektrum von Beutler[3]) gedeutet.

In vorliegender Arbeit wird dieselbe Methode zur Analyse des Bandenspektrums des Wasserstoffmoleküls HD, das zur Hälfte aus schwerem Wasserstoff (D) besteht, angewandt. Das Ergebnis zeigt, daß in unserem Falle die Anregungsbedingungen durch Argon noch günstiger, d. h. noch

---

[1]) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **33**, 105, 1911. — [2]) E. E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926. — [3]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **50**, 581, 1928.

selektiver, liegen als bei gewöhnlichem Wasserstoff[1]). Statt gut entwickelter Bandenzüge von einem diskreten oberen Schwingungsniveau (wie in H_2) erhielten wir in HD lediglich ausgeprägte Züge von Resonanzdubletten im Bereich 1000 bis 1650 Å. Auch in bezug auf das obere Rotationsquant findet also eine starke Auswahl in der Anregungswahrscheinlichkeit des HD statt, viel strenger als in H_2. Die Berechnung der Konstanten des Grundzustandes des HD wird dadurch sehr erleichtert.

Auffallenderweise wurden bei diesen Versuchen keine Banden aus der Argonentladung erhalten, die dem D_2 zuzuschreiben wären. Oft erschienen die HD-Banden mindestens fünfmal intensiver als die H_2-Banden (vgl. Fig. 1c); dann ist die Konzentration des D_2 mehr als 1,5mal so hoch als jene des HD, wie sich aus dem Massenwirkungsgesetz für $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD$ berechnen läßt. Sicherlich stellt sich das Gleichgewicht in der Entladung ein, da reichlich H- und D-Atome (an ihrer Spektralemission erkennbar) auftreten. Die Ursache des Fehlens der D_2-Banden ist also darauf zurückzuführen, daß ihre Anregung durch Übertragung der Argonenergie nur viel seltener erfolgt. Diese Annahme bestätigt sich durch den Vergleich der Argontermwerte mit den in D_2 nach der Isotopentheorie zu erwartenden Termwerten.

Während des Abschlusses dieser Arbeiten erschien eine Mitteilung von Jeppesen[2]) über ultraviolette Banden des HD, in der Übergänge beschrieben und analysiert wurden, die den Werner-Banden des H_2 durchaus entsprechen. Jeppesen hatte eine Entladung in reinem Wasserstoff (Gemenge H + D) angewendet. Die von ihm beschriebenen Banden liegen zwischen 1080 und 1205 Å. Sie gehören zu den Schwingungen $v'' = 1$ bis $v'' = 7$ des Grundzustandes $1\,s\sigma\,{}^1\Sigma^+$ und zu den Schwingungsquanten $v' = 0$ bis $v' = 3$ des oberen $2\,p\pi\,{}^1\Pi$-Zustandes. Ferner erschien eine kurze Mitteilung von Dieke und Blue[3]) über einige Banden des H_2, HD und D_2 im sichtbaren Gebiet. Manche der von uns beobachteten Banden haben Schwingungszustände mit den von Jeppesen angegebenen gemeinsam, aber nur *eine* Teilbande ist in bezug auf den unteren und oberen Schwingungsterm ganz identisch. Unten wird ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von Jeppesen durchgeführt; bis auf den Betrag der Elektronenenergie $1\,s\sigma\,{}^1\Sigma \rightarrow 2\,p\pi\,{}^1\Pi$ besteht völlige Übereinstimmung mit unseren Werten der Konstanten.

---

[1]) Siehe die vorläufige Mitteilung H. Beutler u. Kurt Mie, Naturwissensch. **22**, 419, 1934. — [2]) C. Rulon Jeppesen, Phys. Rev. **45**, 480, 1934. — [3]) G. H. Dieke u. Blue, Nature **133**, 611, 1934.

Experimenteller Teil.

Das Entladungsrohr aus gewöhnlichem Glas war 50 cm lang, 3 cm weit und seitlich mit großen Aluminiumelektroden versehen. Als Fortsetzung des Entladungsrohres führte ein Glasrohr von 1,5 cm Weite und 40 cm Länge, das durch einen weiten Hahn verschließbar war, zum Spalt des Vakuumspektrographen in Richtung auf das Gitter.

Die Stromquelle war ein Transformator, der etwa 1200 Volt bei etwa 0,3 Amp. lieferte. In dem Entladungsraum befand sich Argon von etwa 0,3 mm Druck, das durch eine Zirkulationspumpe dauernd das Entladungs-

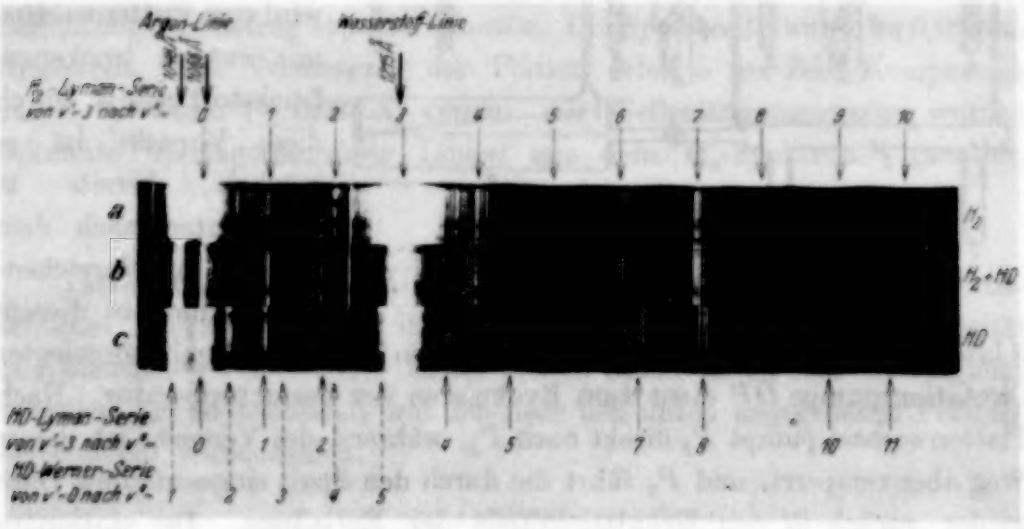


Fig. 1. Aufnahme der Entladung in Argon mit wenig Wasserstoff.
a) H_2-Banden, *b*) H_2- und HD-Banden, *c*) HD-Banden.

rohr und zwei Ausfriergefäße in flüssiger Luft durchströmte. (Lyman wählte in seinen Versuchen mit H_2 den Druck des Ar zu 3 mm. Nach Vorversuchen schien für unsere Anordnung aber der angegebene Druck günstiger.) Es wurde Wasserstoff von etwa 0,02 mm zugegeben, und zwar abwechselnd für jede Serie von Aufnahmen H_2 oder D_2.

Eine Schwierigkeit machte sich besonders bemerkbar: die Elektroden absorbieren vor allen anderen Gasen große Mengen Wasserstoff. Es gelang nur sehr langsam mittels wiederholter Beladung und Ausheizung der Elektroden von der einen zu der anderen Wasserstoffart in der Spektralemission überzugehen. In Fig. 1 sind die Aufnahmen an H_2, $HD + H_2$ und HD wiedergegeben.

Fig. 2 zeigt das Schema der Apparatur. E ist das Entladungsrohr, S der Vakuumspektrograph, H der erwähnte weite Hahn, durch den hindurch photographiert wurde[1]). P_1 ist die erwähnte Zirkulationspumpe, A_1, A_2, A_3 sind Ausfriergefäße, die mit flüssiger Luft gekühlt sind. Auf der linken Seite der Figur ist das Vorratsgefäß V mit Argon gezeichnet, ferner ein Palladiumröhrchen, durch das gewöhnlicher Wasserstoff eingelassen werden kann. Die Pumpe P_2 evakuiert den Spektrographen. Dieser wird zum Plattenwechsel mit extrem trockenem Stickstoff gefüllt. Durch diese Vorsicht ist es möglich, bereits in 20 Minuten nach dem Wechsel ein hinreichendes Vakuum in diesem 9 Liter fassenden Gefäß aus Metall zu erzielen. Pumpe P_3 mit vorgelegter Ölrotationspumpe $\ddot{O}P$ dient zum Evakuieren der Gesamtapparatur. Nach Plattenwechsel pumpt P_2 direkt nach P_3, während des Versuchs ist dieser Weg aber versperrt, und P_2 führt die durch den Spalt eingeströmten Gase wieder zurück in den Zirkulationskreis der Entladung. Der stationäre Druck im Spektrographen beträgt dann etwa 0,01 mm.

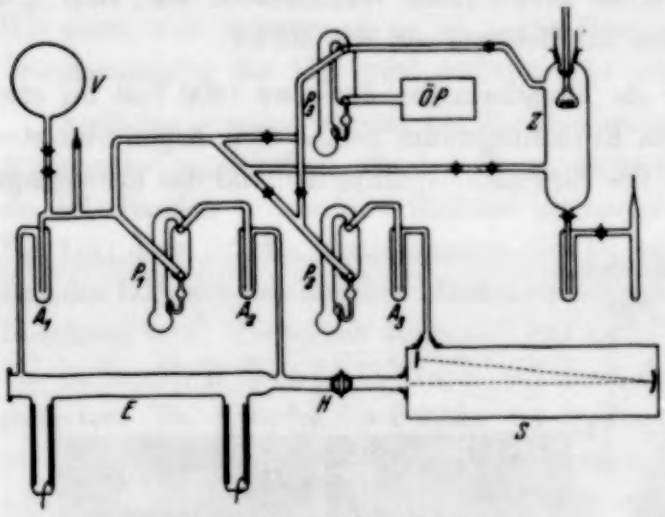


Fig. 2. Versuchsanordnung.

Der schwere Wasserstoff stand uns in einem zu etwa 91 % angereichertem Wasserpräparat zur Verfügung[2]). Rechts in der Figur ist die Einrichtung zur Zersetzung des schweren Wassers gezeichnet. Im etwa 1 Liter großen Gefäß Z wurde eine Spirale (etwa 12 cm Wolframdraht von 0,15 mm Durchmesser) auf einem Glühlampensockel angebracht. Pumpe P_3 evakuierte das Gefäß, während die Spirale zur Entgasung auf helle Weißglut geheizt wurde. In ein seitlich angebrachtes Ausfriergefäß wurde das schwere Wasser gefüllt, dann im Vakuum zur Befreiung von Luft mehrfach destilliert. Schließlich ließen wir etwas Wasserdampf in das Gefäß Z und heizten die Spirale auf etwa 1200° C. Die Glaswand beschlug sich mit blauem Wolframoxyd. Der unzersetzte Wasserdampf wurde ausgefroren, der ge-

[1]) Vgl. H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933. — [2]) Herrn Dr. P. Harteck sei auch an dieser Stelle bestens für die Überlassung des Präparats gedankt.

wonnene schwere Wasserstoff konnte portionenweise in das Entladungsrohr eingelassen werden.

Der Vakuumspektrograph (Hilger) besitzt ein Gitter von $3 \times 5\ \text{cm}^2$ geteilter Fläche bei 1 m Krümmungsradius mit einer Dispersion von 17,5 Å pro mm auf der Platte. Das Spektrum wurde im Bereich 900 bis 1980 Å in erster Ordnung auf Schumann-Platten (von Hilger) aufgenommen. Von Linien zweiter Ordnung war nur die dritte Linie der H-Lyman-Serie (zweimal 927,7 Å) zu beobachten. Das Argon besitzt unter 785 Å eine sehr starke Absorption; deshalb ist das Gebiet bis zu 1600 Å völlig frei von Linien zweiter Ordnung. Es wurden nur Linien von Ar, H und von H_2 und HD beobachtet, Verunreinigungen wurden nicht identifiziert. Die Belichtungszeit betrug etwa 30 Minuten. Die Spaltbreite wurde zu 0,02 mm eingestellt. Die Vermessung der Platten erfolgte im Zeiss-Komparator auf $\pm$ 0,002 mm ($\pm$ 0,035 Å) genau. Als Wellenlängennormalen wurden bekannte überlagerungsfreie Linien aus dem H_2-Spektrum[1]) gewählt.

Ergebnisse.

Tabelle 1 enthält die Auswertung der Spektrogramme. Die beobachteten Linien sind nach ihren Wellenzahlen geordnet, mit Intensität und Zuordnung verzeichnet. In der letzten Spalte findet sich ein Vergleich zwischen den beobachteten und den nach den unten angegebenen Formeln berechneten Wellenzahlen.

Deutung.

Bei der Analyse gingen wir folgendermaßen vor: In die Formeln von Birge, Hyman, Jeppesen mit den neuesten Zahlenwerten[2]) für Terme des H_2 setzen wir an Stelle des Trägheitsmomentes des H_2 das des HD ein. Die reduzierte Masse eines zweiatomigen Moleküls ist: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ und die eines isotopen Moleküls $\mu^i = \frac{m_1^i \cdot m_2^i}{m_1^i + m_2^i}$. Wir wollen $\varrho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu}}$ den Massenfaktor nennen, der nach den Messungen von Bainbridge[3])

$$\varrho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = 0{,}866\,17$$

für H_2 zu HD beträgt.

---

[1]) Wellenlängen nach C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **44**, 165, 1933. — [2]) Siehe C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **44**, 165, 1933. — [3]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **44**, 57, 1933; vgl. H. C. Urey u. D. Rittenberg, Journ. Chem. Phys. **1**, 137, 1933.

Tabelle 1.

Beobachtete HD-Linien mit Intensität, Wellenzahlen, Zuordnung und theoretisch berechnete Wellenzahlen.

Intensität	Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung					Berechnete Wellenzahl
		Oberer Elektronenterm	Schwingungsquant		Rotationsquant		
			oben	unten	oben	unten	
1	61 549	$2p\sigma\,{}^1\Sigma^+$	3	12	2	3	61 542
00	621				1	2	616
2	751				2	1	752 [1]
4	63 174		3	11	2	3	63 178
1	261				1	2	265
4	406				2	1	410 [1]
4	65 020		3	10	2	3	65 021
0	115				1	2	120
3	274				2	1	274 [1]
6	69 282		3	8	2	3	69 285
2	409				1	2	408
8	577				2	1	577 [1]
4	71 682		3	7	2	3	71 689
1	816				1	2	824
3	997				2	1	72 002 [1]
8	77 005		3	5	2	3	77 011
0	160				1	2	169
6	354				2	1	361
6	79 924	$2p\sigma\,{}^1\Sigma^+$	3	4	2	3	79 927
1	80 091				1	2	80 096
4	292				2	1	296 [1]
0	85 578	$2p\pi\,{}^1\Pi_d$	0	4	1	2	85 575
1	800				1	0	797
6	86 257	$2p\sigma\,{}^1\Sigma^+$	3	2	2	3	86 269
1	447				1	2	460
4	668				2	1	674 [1]
2	88 673	$2p\pi\,{}^1\Pi_d$	0	3	1	2	88 672
3	908				1	0	906
6	89 696	$2p\sigma\,{}^1\Sigma^+$	3	1	2	3	89 699
3	894				1	2	901
6	90 120				2	1	90 122 [1]
3	91 939	$2p\pi\,{}^1\Pi_d$	0	2	1	2	91 939
1	92 028	$2p\pi\,{}^1\Pi_e$			2	2	92 031
1	92 100				1	1	102
2	184	$2p\pi\,{}^1\Pi_d$			1	0	92 183
2	93 295	$2p\sigma\,{}^1\Sigma^+$	3	0	2	3	93 310 [2]
	745				2	1	753 [2]
	95 394	$2p\pi\,{}^1\Pi_d$	0	1	1	2	95 380 [3]
8	636				1	0	635 [3]

[1]) Überlagert. — [2]) Überstrahlt von Argonlinie 1066 Å. — [3]) Überstrahlt von Argonlinie 1048 Å.

Dieser Faktor geht in die Konstanten der Schwingungs- und Rotationsformeln nach Birge, Gibson[1]) und Kemble[2]) in verschiedenen Potenzen ein, wie es in den folgenden Formeln angegeben ist.

Die Terme bedeuten die Summe der Elektronen- + Schwingungs- + Rotationsenergie, dividiert durch $h \cdot c$:

$$\frac{E}{h \cdot c} = T_e + G_v + F_j \tag{1}$$

mit:

$$G_v = \omega\,(v + \tfrac{1}{2}) - x\,\omega\,(v + \tfrac{1}{2})^2 + y\,\omega\,(v + \tfrac{1}{2})^3 - \ldots \tag{2}$$

$$F_j = B_v\,(j + \tfrac{1}{2})^2 + D_v\,(j + \tfrac{1}{2})^4 + \ldots, \tag{3}$$

worin wieder ist

$$B_v = B_e - \alpha\,(v + \tfrac{1}{2}) + \gamma\,(v + \tfrac{1}{2})^2 - \delta\,(v + \tfrac{1}{2})^3 \tag{4}$$

$$\text{und} \quad D_v = D_e + \beta\,(v + \tfrac{1}{2}), \tag{5}$$

und für ein isotopes Molekül:

$$\frac{E^i}{h \cdot c} = T_e^i + G_v^i + F_j^i \tag{1a}$$

mit:

$$G_v^i = \omega \cdot \varrho\,(v + \tfrac{1}{2}) - x\,\omega \cdot \varrho^2\,(v + \tfrac{1}{2})^2 + y\,\omega \cdot \varrho^3\,(v + \tfrac{1}{2})^3 - \ldots \tag{2a}$$

$$F_j^i = B_v^i\,(j + \tfrac{1}{2})^2 + D_v^i\,(j + \tfrac{1}{2})^4 + \ldots, \tag{3a}$$

worin

$$B_v^i = \varrho^2\,B_e - \alpha \cdot \varrho^3\,(v + \tfrac{1}{2}) + \gamma \cdot \varrho^4\,(v + \tfrac{1}{2})^2 - \delta \cdot \varrho^5\,(v + \tfrac{1}{2})^3 \tag{4a}$$

$$D_v^i = \varrho^4\,D_e + \beta \cdot \varrho^5\,(v + \tfrac{1}{2}). \tag{5a}$$

In der Tabelle 6 sind die Zahlenwerte zusammengestellt, die sich für das HD-Molekül aus dem H_2-Molekül mit Hilfe dieser Formeln berechnen lassen und die in der Analyse der HD-Banden bestätigt wurden. Dort sind die Konstanten sämtlich mit „i" bezeichnet und bedeuten den Zahlenwert nach der Multiplikation mit der betreffenden Potenz von ϱ gemäß den genannten Formeln, z. B. $\alpha^i = \alpha \cdot \varrho^3$.

Unbekannt ist nur, wie sich der Elektronensprung beim Übergang zum Isotopenmolekül verändert. Da der Elektronensprung der Lyman-Atomlinie des D sich nur um $\Delta\nu \sim +30\ \mathrm{cm}^{-1}$ von der des H unterscheidet[3]), ist auch beim Molekül HD eine Differenz zu H_2 von ähnlichem Betrage zu erwarten.

---

[1]) G. E. Gibson, ZS. f. Phys. **50**, 692, 1928. — [2]) E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 126, 1925. — [3]) Stanley S. Ballard u. H. E. White, Phys. Rev. **43**, 941, 1933.

Es soll nun abgeschätzt werden, welche angeregten HD-Terme durch die Übertragung der Argonenergie am besten erreicht werden können. Hierbei ist zu berücksichtigen, in welchen Zuständen der Wasserstoff HD sich gemäß der thermischen Verteilung befindet. In der *Rotationsverteilung* liegt eine starke Abweichung gegenüber dem gewöhnlichen Wasserstoff H_2 vor, weil die Symmetrieeigenschaften im HD geändert sind. Es liegt hier ein Molekül aus zwei ungleichen Kernen vor, die Funktion für die Lage der Kernschwerpunkte ist deshalb stets antisymmetrisch, so daß die statistischen Gewichte der Rotationsterme lediglich durch $g = 2j + 1$ gegeben werden. Außerdem ist die Rotationskonstante B_v^j infolge der höheren Kernmasse geringer als im gewöhnlichen H_2 [vgl. Formel (4a)]. In der Tabelle 2 stehen die Ergebnisse einer Berechnung der Zustandssumme[1]) für 350° C, die Temperatur, die schätzungsweise im Entladungsrohr herrscht. Es zeigt sich ein sehr flaches Maximum der Häufigkeitsverteilung bei $j \simeq 2$, das sich auch bei Änderung der Temperatur um $\pm$ 50° C nur unwesentlich verändert.

Tabelle 2.
Zustandssumme für das thermische Gleichgewicht der Rotationszustände in HD bei 350° C.

Rotationsquant j	Rotationsenergie $F_j^j = B_0^j \cdot j(j+1)$	Statistisches Gew. $g_j = (2j+1)$	$e^{-\frac{F^j}{kT}}$	$g \cdot e^{-\frac{F^j}{kT}}$	Proz. Anteil
0	0 cm^{-1}	1	1,0000	1,0000	9,7
1	89,23	3	0,8143	2,4428	23,7
2	267,06	5	0,5407	2,7035	26,2
3	532,27	7	0,2936	2,0552	20,1
4	883,04	9	0,1309	1,1781	11,4
5	1317,03	11	0,0482	0,5302	5,1
6	1831,43	13	0,0147	0,1916	1,9

Für die Energieabgabe kommen folgende vier Argonterme in Betracht:

$$2\,^3P_2 = 93138\ \text{cm}^{-1},$$
$$2\,^3P_1 = 93745\ \text{cm}^{-1}\ (1066{,}71\ \text{Å}),$$
$$2\,^3P_0 = 94548\ \text{cm}^{-1},$$
$$2\,^1P_1 = 95394\ \text{cm}^{-1}\ (1048{,}28\ \text{Å}).$$

Ein Vergleich mit den Termdifferenzen im HD-Molekül zeigt, daß eine ganz besonders günstige Resonanzlage für die Linie 1066 Å des Argons vorliegt: Sie entspricht der Differenz von der nullten Schwingung des Grundzustandes $1\,s\sigma\,^1\Sigma^+$ bis zur dritten des Zustands $2\,p\sigma\,^1\Sigma^+$, analog zur Anregung der Lyman-Banden des H_2.

[1]) Vgl. für H_2: H. Beutler, l. c. S. 585.

Rotationsanalyse der HD-*Lyman-Banden.*

Auf den Platten zeigt sich eine Reihe etwa äquidistanter Linienpaare. Sie schließt sich so an die 1066 Å-Linie an, daß diese mit einer der Linien (und zwar mit der kurzwelligen) des am weitesten im Kurzwelligen gelegenen Paares zusammenfällt. Es drängt sich also die Annahme auf, daß durch Aufnahme der Energie der Argonlinie ein Zustand des HD erreicht wird, der eine ganz bestimmte Schwingungs- *und* Rotationsquantenzahl besitzt. Von diesem oberen Zustand findet dann eine Ausstrahlung zu dem gleichen Rotationszustand statt, der die Energie der Argonlinie aufnahm, und außerdem zu dem um zwei Quanten höher gelegenen Rotationsterm (wegen $\Delta J = \pm 1$) des untersten und auch der höher gelegenen Schwingungsquanten des Grundzustandes: *Wir fassen also die Reihe äquidistanter Linienpaare als eine Serie von Resonanzdubletten auf.* Dieser Typ vereinfachter Spektren ist von Wood[1]) am Joddampf entdeckt worden.

Der Abstand zwischen den beiden Linien der Paare ändert sich von $\Delta_\nu = 444\ \mathrm{cm}^{-1}$ für das kürzestwellige bis zu $\Delta\nu = 202\ \mathrm{cm}^{-1}$ für das längstwellige Schwingungsquant ($v'' = 12$). Dieser Abstand läßt einen Schluß auf die Rotationsquantenzahlen zu, auf denen diese beiden Linien enden. Nachdem sie vom gleichen oberen Term erreicht worden sind, können die Quantenzahlen der unteren Rotationsniveaus sich nur um $\Delta j'' = 2$ unterscheiden. Ihre Energiewerte betragen in Näherung:

$$F_a'' = B_v''^i \cdot j\,(j+1),$$
$$F_b'' = B_v''^i \cdot (j+2)\,(j+3)$$

und ergeben den Abstand $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = B_v''^i\,(4j+6).$$

Durch Einsetzen der gemessenen $\Delta\nu$-Werte und des theoretischen $B_v''^i$-Betrages ergibt sich, daß die beiden Rotationsterme des Grundterms $j'' = 1$ und $j'' = 3$ vorliegen. Das Zusammenrücken der Rotationsdubletts mit wachsender Schwingungsquantenzahl wird auch durch die Formel (4a) richtig wiedergegeben. In Tabelle 3 sind (in Spalte 2) die beobachteten Abstände mit den berechneten (Spalte 3) verglichen.

Schwächer, in etwa ein Fünftel der Intensität der beschriebenen Rotationsdublette, ist zwischen den Linienpaaren jedesmal noch eine weitere Linie auf den Aufnahmen erkennbar. Nach der Diskussion anderer Möglichkeiten (das Auftreten eines Q-Zweiges ist in den $1s\,^1\Sigma^+ - 2p\,^1\Sigma^+$-Banden des HD ebenso verboten wie in H_2 und D_2) bleibt für diese Linien

[1]) Vgl. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin, Jul. Springer, 1928. S. 47.

nur die Deutung übrig, daß sie einer weiteren Reihe von Rotationsdubletten angehören, deren zweite Linien „fehlen", d. h. in regelmäßiger Folge von einer Linie des starken Rotationsdubletts überlagert werden. Diese gefundenen Linien sind dem Übergang $(j' = 1) \rightarrow (j'' = 2)$ zuzuordnen. Die zugehörigen Dublettkomponenten $(j' = 1) \rightarrow (j'' = 0)$ überlagern sich den starken Rotationslinien $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 1)$. Spalte 6 in Tabelle 3 zeigt die weitgehende Koinzidenz dieser Linien, wobei $\Delta\nu$ den berechneten Abstand zwischen $(j' = 1) \rightarrow (j'' = 0)$ und $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 1)$ bedeutet, der maximal 34 cm^{-1} beträgt. Die Auflösung von zwei gleich starken Linien dieses Abstandes wäre an unserem Gitter noch möglich, sie gelingt aber nicht wegen ihres Intensitätsverhältnisses (1 : 5).

Tabelle 3.
Rotationsdifferenzen in den HD-Lyman-Dubletten in cm^{-1}.

1	2	3	4	5	6
v''	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Berechnet
0	(448)	443,1			
1	424	423,9	198	202,2	33,8
2	408	405,2	190	190,9	30,0
3	—	386,8	—		
4	368	368,5	169	171,0	22,7
5	349	350,2	158	158,0	19,0
6	—	331,6	—		
7	315	312,6	134	135,4	11,4
8	295	293,3	127	123,8	7,6
9	—	273,4	—		
10	254	253,02	96	99,8	− 0,5
11	232	231,9	87	87,2	— 4,8
12	202	210,3	72	74,3	— 9,1

Spalte 2 und 3 geben den Abstand $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 1)$ und $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 3)$ wieder, Spalte 4 und 5 den von $(j' = 1) \rightarrow (j'' = 2)$ und $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 3)$ (siehe S. 484). Spalte 6 gibt die berechneten Abstände an, in denen neben den starken Rotationslinien $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 1)$ die schwächeren $(j' = 1) \rightarrow (j'' = 0)$ zu erwarten sind, deren Beobachtung infolge der Überstrahlung nicht gelang.

In der Tabelle 3, Spalte 4 und 5, ist auch für die schwache Linie ein Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung durchgeführt. Die angeführten Werte beziehen sich aber nicht auf den eigentlichen Dublettabstand, sondern auf den Abstand der schwachen Linie von der nicht überlagerten des starken Dubletts, denn so benutzen wir zwei einfache, nicht überlagerte Linien, die mit guter Genauigkeit meßbar sind: $(j' = 1) \rightarrow (j'' = 2)$ und $(j' = 2) \rightarrow (j'' = 3)$. In die Berechnung des Abstandes dieser beiden Linien geht auch die Größe B'_v ein, weil die oberen Rotationsniveaus verschieden sind. Die Übereinstimmung der Beobachtung mit der

Berechnung ist gut. Aus den vier unteren Rotationsniveaus, die wir beobachteten ($j'' = 0, 1, 2, 3$), ist eine Berechnung des Koeffizienten des quadratischen Gliedes $D''_{v''}$ in der Rotationsformel (3a), (5a) nur mit geringer Genauigkeit möglich. Innerhalb der Meßfehler wurden die aus der Isotopentheorie zu erwartenden Werte bestätigt.

Schwingungsanalyse der HD-*Lyman-Banden.*

Nachdem die Rotationsquantenzahlen der Dublettlinien festliegen, können wir die Lage der Nullniveaus der Rotation bestimmen. Da sämtliche Linien von ein und demselben oberen Schwingungsniveau (nämlich $v' = 3$) ausgehen, bedeutet $\Delta\nu$ dieser aufeinanderfolgenden Nullniveaus der Rotation die Differenzen $\Delta G''_v$ der „reinen" Schwingungsterme im Grundzustand. In Tabelle 4 geben wir die so gewonnenen $\Delta G''_v$-Werte (Spalte 2) gegenüber den nach der Formel (2a) berechneten $\Delta G''_v$ (Spalte 3) wieder.

Besonders bemerkenswert ist an den Aufnahmen: Die Rotationsdublette sind für die verschiedenen v''-Werte nicht gleich intensiv. Die Beobachtung der Übergänge zum 3., 6. und 9. Schwingungsquant ist nicht möglich gewesen, während alle übrigen von $v'' = 0$ bis $v'' = 12$ stark auftreten. Für die Stellen in der Tabelle 4, an denen die Übergänge zu einzelnen Schwingungsquanten fehlen, können wir deshalb lediglich die Differenzen zwischen den um zwei Einheiten in v'' getrennten Schwingungsquanten feststellen. Die Aufteilung auf die einzelnen Werte kann aber sehr leicht erfolgen, weil die Formel für die Isotopie [Formel (2), (2a)] auch bei den Schwingungsquanten den Übergang von H_2 zu HD mit großer Genauigkeit gestattet und weil für die höchsten Schwingungsquanten ($v'' = 10$ bis 12), wo kleine Abweichungen beobachtet werden, kein Ausfall auftritt.

Dieser unstetige Intensitätsverlauf ist besonders auffällig dadurch, daß bei den Lyman-Banden des H_2 ein monotoner Gang der Intensität in den v''-Werten auftritt. Er kann also zurückgeführt werden auf eine besondere Lage der Schwingungseigenfunktion[1]) des angeregten Terms ($v' = 3$) relativ zu der Reihe der Schwingungsfunktionen im Grundterm. Im HD sind im Vergleich zu H_2 infolge der geringeren Schwingungsenergie (bei gleichbleibender Lage der Potentialkurven) die relativen Lagen der Hermite-Funktionen zueinander etwas verschoben. Eine Periodizität im Intensitätsverlauf des Bandenzuges ist vielleicht durch die besondere

[1]) Für die Gesetze der Übergangswahrscheinlichkeit siehe z. B. W. Weizel, Bandenspektren (Wien-Harms, Handb. d. Exper.-Physik), S. 155ff. — Die Lage von Schwingungseigenfunktionen im Diagramm der Potentialkurven ist erkennbar bei G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. X, S. 238—240 (Fig. 13 u. 14), 1931.

gegenseitige Lage der Hermite-Funktionen in den beiden HD-Zuständen erklärbar; das Franck-Condonsche Prinzip allein macht nur das Auftreten eines Minimums zwischen zwei Maximen verständlich. Eine Deutung der besonderen Verhältnisse im HD auf Grund dieser Anschauung wurde in Angriff genommen.

Tabelle 4.

Schwingungsdifferenzen ΔG^i des Grundzustandes des HD in cm^{-1}.

1	2 Beobachtet (Lyman-Banden)		3 Beobachtet (Werner-Banden)	4 Aus H_2-Werten berechnet nach Formel 2a	5 Neu berechnet siehe Seite 491	
½	(3628)		—	3634,61		
1½	3456		3453	3452,8		
2½	6384	(3277)	3276	3278,0		
3½		(3107)	3107	3107,7		
4½	2941		—	2939,1		
5½	5365	(2769)		2770,0		
6½		(2596)		2597,7		
7½	2424			2419,4	2428,7	
8½	4311			2232,8	2249,6	4312,9
9½				2035,3	2063,3	
10½	1872			1824,2	1868,1	
11½	1661			1597,0	1662,7	

Analyse der HD-*Werner-Banden.*

Außer den bisher genannten Linien sind nur noch einige Linien auf den Platten, die dem HD zuzuordnen sind. Es sind wesentlich vier Dublette im Bereich von 1050 bis 1200 Å, deren Intensität nach langen Wellen zu schnell abnimmt. Der Abstand der Dublettlinien beträgt 6 $B_v''^i$ [Formel (3a)]. Sie sind also den Rotationsquantenzahlen $j'' = 0$ und $j'' = 2$ zuzuordnen und als Ursprungsniveau ist $j' = 1$ eines oberen Zustandes anzusprechen. In Tabelle 5 sind die beobachteten Dublettaufspaltungen mit den berechneten verglichen. Die genaue Vermessung der Abstände der Rotationsdublette legte es nahe, daß das erste im Kurzwelligen erscheinende schon dem unteren Quant $v'' = 1$ zuzuordnen ist. Dieses kürzestwellige Linienpaar liegt in der Gegend der Argonlinie 1048 Å, und die längerwellige Komponente des Resonanzdubletts koinzidiert beinahe mit der Argonlinie. Auch die gegenseitigen Abstände der zu dem unteren Rotationsquant $j'' = 0$ gehörigen Linien, deren Differenzen sofort die Serie der Schwingungsdifferenzen ΔG_v^i des Grundzustandes ergeben, beweisen, daß die 1048 Å-Linie dem unteren Schwingungsquant $v' = 1$ zuzuordnen ist und daß die längerwelligen Rotationsdublette zu $v'' = 2, 3, 4$ gehören. Dies ist aus den in der dritten Spalte der Tabelle 4 verzeichneten Werten erkennbar.

Es findet also eine Resonanzübertragung der Energie der Argonlinie durch Stoß oder Strahlung statt, die den HD-Wasserstoff im unteren Schwingungsquant $v'' = 1$ und in $j'' = 2$ ergreift. Dieses Verhalten ist sehr überraschend, denn in $v'' = 1$ sind nur etwa $0{,}2\,‰$ der HD-Moleküle bei 350° C im thermischen Gleichgewicht anzutreffen. Es ist also eine besonders günstige Resonanz für die Übertragung dieser Anregung anzunehmen, um deren Intensität zu erklären.

Tabelle 5.
Rotationsdifferenzen in den HD-Werner-Dubletten in cm^{-1}.

v''	Beobachtet	Berechnet	v''	Beobachtet	Berechnet
0	—	267,0	3	235	233,2
1	242 (?)[1])	255,5	4	222	222,2
2	245	244,3	5	—	211,2

Experimentell zeigt sich eine Andeutung für das Angreifen der Energieübertragung an einem höheren Zustand ($v'' = 1$) beim Vergleich verschiedener Aufnahmen darin, daß das Verhältnis der Intensität des HD-Lyman-Bandenzuges aus $2\,p\,^1\Sigma^+$ ($v' = 3$) zu der Intensität des eben erwähnten Bandenzuges verschieden ist. Auf manchen Platten sind beide Bandenzüge gleich stark (in ihren niederen Schwingungsquanten v''), auf anderen ist der zuletzt beschriebene Bandenzug stärker. Es zeigt sich, daß die Intensität des letzten Bandenzuges besonders dann groß ist, wenn infolge höherer Stromdichten eine besondere Erwärmung der Gase in der Entladungsbahn eingetreten ist. Diese Temperaturabhängigkeit der Intensität des Bandenzuges bedeutet, daß seine Entstehung durch die thermische Anregung unterer Zustände begünstigt wird, daß er also von verhältnismäßig selten vorhandenen Termen aus angeregt wird. Da der Rotationsterm $j'' = 2$ allein (vgl. Tabelle 2) diese Temperaturabhängigkeit nicht zeigen kann, muß der Ausgangsterm ein ($j'' = 2$) eines höheren Schwingungsquants sein.

Die Natur des oberen Zustandes ist sicherlich stark verschieden von der des Lyman-Bandenzuges, denn die Intensitätsverteilung in dem neuen Bandenzug weicht ganz erheblich von ihm ab. Früher erschienen Übergänge zu dreizehn Schwingungsquanten des Grundzustandes, jetzt nur solche zu vier Quanten in schnell abnehmender Intensität.

Die Aufsuchung von Resonanzstellen mit Hilfe der Isotopenformel ergibt, daß vom Grundzustand mit $v'' = 1$ ausgehend die Aufnahme der

[1]) Überlagert, als Differenz zur 1048 Å-Linie (Kern) berechnet.

Energie der Argonlinie 1048 Å zum ($v' = 0$)-Zustand des $2p\pi\,{}^1\Pi$-Terms führt. Im Glied $v'' = 2$ dieser Resonanzdublette, die also zu den HD-Werner-Banden gehören, werden außerdem die Q-Linien für $j = 1$ und $j = 2$ beobachtet, was einen weiteren, sehr strengen Beweis für die $2p\,{}^1\Pi$-Natur des oberen Terms bedeutet. In der Tabelle 1 sind die Einzelwerte aus der Analyse mit den aus der Theorie berechneten Daten verglichen.

Nullpunktsenergie.

Unsere Analyse der Bandenkonstanten für den Grundzustand $1s\,{}^1\Sigma^+$ erfaßt eine größere Anzahl Schwingungsquanten als die soeben von Jeppesen veröffentlichte. In den Gliedern $v'' = 2$ bis 5 stimmen beide völlig überein. Aus unserem Bandenzug ($v'' = 0$ bis 12) können wir deshalb mit großer Genauigkeit (auf $\pm 20\,\mathrm{cm^{-1}}$) die Größe des halben Grundschwingungsquants (der Nullpunktsenergie) festlegen.

Die auch von Jeppesen benutzte Formel, die aus (2a) durch Differentiation abgeleitet ist, lautet mit numerischen Konstanten:

$$\Delta G_v^i = 3826{,}0 - 197{,}03\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 6{,}073\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}428\,(v'' + \tfrac{1}{2})^3.$$

Durch Integration und Einsetzen von $v'' = 0$ erhalten wir die Nullpunktsenergie des HD:

$$G_0^i = 1888\,\mathrm{cm^{-1}} \quad (5{,}359\,\mathrm{kcal}).$$

(Für H_2 wird so $G_0 = 2176\,\mathrm{cm^{-1}}$ erhalten.)

Urey und Rittenberg[1]) haben nach Formeln von Birge den Wert $G_0^i = 5{,}3231$ kcal und außerdem nach einer von ihnen für ganzzahlige Rotationsquanten abgeänderten Formel $G_0^i = 5{,}3589$ kcal für das HD berechnet.

Energie der Elektronensprünge.

Die Analyse der angeregten Zustände ist bei unseren Versuchsbedingungen nicht sehr gut möglich, da wir lediglich einige diskrete Terme beobachteten, eben die, welche durch Resonanzübertragung der Argonenergie erreicht werden konnten. Auf Grund der guten Übereinstimmung des Grundzustandes mit der Isotopentheorie halten wir diese auch für die Berechnung der angeregten HD-Terme für zuverlässig, besonders wenn wir nur niedrige Schwingungs- und Rotationsterme aus den angeregten Elektronenzuständen betrachten, wie es bei der Berechnung der Nullniveaus der angeregten HD-Terme aus den identifizierten Schwingungs- und Rotationsniveaus geschieht. Die Konstanten, die sich aus der Theorie für die Formeln (2a) bis (5a) ergeben, sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

[1]) H. C. Urey u. D. Rittenberg, Journ. Chem. Phys. **1**, 137, 1933.

Die Verfolgung der oberen Schwingungszustände bis zu den Nullpunkten der entsprechenden Potentialkurven führen wir rechnerisch nach Abzug der Rotationstermwerte durch folgende Gleichungen aus:

Für die Lyman-Terme:

$$\Delta G_v^i = 1175{,}65 - 29{,}958\,(v' + \tfrac{1}{2}) + 0{,}7918\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}0360\,(v' + \tfrac{1}{2})^3.$$

Für die Werner-Terme (übereinstimmend mit Jeppesen):

$$\Delta G_v^i = 2140{,}3 - 133{,}44\,(v' + \tfrac{1}{2}) + 11{,}940\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 1{,}22607\,(v' + \tfrac{1}{2})^3.$$

Die Werte für die Gesamtenergie der angeregten Zustände sind gut gesichert: Einmal durch die Energie der anregenden Argonlinien, zum anderen durch die Energien der beobachteten HD-Linien, die sämtlich zu bekannten unteren Zuständen führen.

Für die reine Elektronensprungenergie [T_e der Formel (1a)] erhalten wir folgende Beträge:

HD-Lyman-Banden: $T_e^i = 91720\ \mathrm{cm^{-1}}$,

HD-Werner-Banden: $T_e^i = 100064\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Die Genauigkeit[1]) schätzen wir zu $\pm 10\ \mathrm{cm^{-1}}$ (als beste Werte für H_2 gelten 91708 bzw. 100049 $\mathrm{cm^{-1}}$). Die Differenzen gegen die entsprechenden Energiewerte für H_2 sind also 12 $\mathrm{cm^{-1}}$ und 15 $\mathrm{cm^{-1}}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 10\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Diese Bestimmung des Elektronensprunges für die Werner-Banden steht nicht in Übereinstimmung mit den Angaben von Jeppesen, der eine Vergrößerung der Energie $\Delta\nu = 135\ \mathrm{cm^{-1}}$ für HD gegenüber H_2 aus den Werner-Banden angibt. Eine Durchrechnung der von Jeppesen angegebenen Bandenlinien mit seinen Formeln ergab auch einen geringeren Wert für den Elektronensprung, der mit unseren Zahlen in Übereinstimmung steht.

In den Werten für T_e^i sind nach den bei der Analyse von Jeppesen (und hier) angewendeten Formeln noch geringe Beträge der Rotationsenergie enthalten, weil die Rotationsformel halbzahlige Quanten $^1/_2$, $^3/_2$ in der Form $B\,(j + \frac{1}{2})^2$ benutzt. Die Elektronenniveaus sind also fiktiv um die Werte $^1/_4\,B_e$ unterhalb der Stellen gelegen, die nach der Wellenmechanik die wahren Nullniveaus sind. Dieser Korrekturbetrag $^1/_4 \cdot (B_e' - B_e'')$ unterliegt dem Isotopieeffekt, und eine Änderung um $(1 - \varrho^2) \cdot \frac{1}{4}\,(B_e' - B_e'')$ ist in dem Elektronensprung anzubringen — lediglich um auf die beste quantentheoretische Darstellung zu korrigieren. Der

[1]) Die früher (Naturwissensch. **22**, 419, 1934) angegebenen, etwa 15 $\mathrm{cm^{-1}}$ größeren Werte für die Elektronensprungfrequenzen werden hiermit verbessert.

Betrag dieser Korrektur macht 5 cm^{-1} für die Differenz zwischen HD und H_2 aus, liegt also innerhalb der hier erreichten Genauigkeitsgrenze.

Die Deutung der Abweichung der Elektronenenergie in den isotopen Molekülen H_2 und HD für den Betrag $\Delta\nu = 15\ cm^{-1}$ ist leicht möglich:

Die Anregung der Atome H und D vom ersten zum zweiten Quantenzustand (Lyman-α-Linie) weist eine Differenz vom 30 cm^{-1} auf. Eine gleiche Differenz ist für die analogen Elektronensprünge in H_2 und D_2 verständlich, da die Dissoziationsenergien von H_2 und D_2 in den Grundzuständen und angeregten Zuständen nach den üblichen Vorstellungen[1]) identisch sind. HD nimmt eine Mittelstellung zwischen H_2 und D_2 ein, eine Abweichung der Elektronenenergie um 15 cm^{-1} von beiden Werten ist also verständlich.

Der Anregungsmechanismus.

Auffallend bei den beschriebenen Banden ist die außerordentliche Selektivität, mit der obere Terme erreicht werden, eine Selektivität, die an die Resonanzdublette in Joddampf erinnert. Als Ursache dieser Anregung kann angenommen werden, daß ebenso wie in H_2 eine Stoßübertragung der Energie stattfindet, die noch erheblich selektiver obere Quanten auswählt. Dieses kann dadurch verursacht sein, daß mit den Resonanzenergien nicht nur beliebige Termdifferenzen übereinstimmen, sondern solche, die einen optischen Übergang in HD wegen $\Delta j = \pm 1$ bedeuten.

Die Annahme solch einer Stoßübertragung mit Bevorzugung der optisch erlaubten Übergänge ist besonders deshalb plausibel, weil von den vier in diesem Gebiet liegenden Argontermen aus $(3p)^5 4s$ (s. S. 482) gerade die beiden ihre Anregungsenergie abgeben, die mit dem Grundterm optisch kombinieren können. Nach der Theorie von Kallmann und London[2]) sind nämlich die Wirkungsquerschnitte für eine Stoßübertragung der Anregungsenergie dann besonders groß, wenn die Schrödingerschen Dipole der optischen Übergangsmöglichkeit mitwirken. Daß die beschriebenen Anregungen des HD alle anderen an Häufigkeit beträchtlich übertreffen, ist so für die gewählten Versuchsbedingungen verständlich.

Ob die Energieübertragung auf HD durch Stoß zweiter Art oder durch Absorption der Strahlung der Argonlinien stattfindet, ist schwer zu entscheiden, da ja eine genügende Verbreiterung der Argonlinien bei unseren Entladungsbedingungen vorliegt. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wäre durch den Versuch möglich, die Er-

[1]) W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927; Y. Sugiura, ebenda **45**, 484, 1927. — [2]) H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

zeugung der Argonlinien in einem Gefäß vorzunehmen, das von dem HD getrennt ist. Da aber kein Wandmaterial bekannt ist, das unter 1200 Å noch lichtdurchlässig ist, ist dieser Versuch nicht ausführbar.

Weil die Intensität der HD-Lyman-Banden in der Argonentladung nicht höher ist als die der H_2-Strahlung unter den gleichen Bedingungen, möchten wir für die Entstehung dieser Banden auch Resonanz bei Stößen zweiter Art annehmen. Dagegen ist für die Erzeugung der HD-Werner-Banden eine optische Fluoreszenz wahrscheinlicher, weil der HD-Term $v'' = 1$ nur zu $0{,}2\,‰$ im Gleichgewicht vorhanden ist. Diese viel geringere Konzentration der Ausgangsterme kann nur bei einer viel intensiveren Anregungsart die etwa gleiche Anzahl der Anregungsakte pro Sekunde liefern, wie sie sich in der Emission bemerkbar macht.

Vergleich des HD *mit* H_2.

Die Analyse der Banden des HD hat also durchaus — für Rotation, Schwingung und Elektronensprung — eine Bestätigung der Zahlenwerte ergeben, die für HD mittels der Isotopentheorie aus H_2 berechenbar sind. Die hier beschriebenen, ausgedehnten Bandenzüge stellen eine strenge Prüfung der Isotopentheorie dar, besonders da die Masse des D-Atoms schon unabhängig aus massenspektroskopischen Messungen vorzüglich bekannt ist und das H_2-Spektrum zu den am genauesten analysierten Systemen gehört. Ferner hat das Massenverhältnis H : D den extremen Wert 1 : 2.

Die Abweichungen in Tabelle 4 für die höheren Schwingungsquanten v'' bedeuten keine Verletzung der Isotopentheorie, weil auch die entsprechenden hohen H_2-Schwingungen nicht der Formel von Jeppesen gehorchen und bisher noch nicht formelgemäß zusammengefaßt sind. Eine Abänderung der Konstanten im letzten Gliede der Formel (2a), die bis zu $v'' = 6$ gültig sind (vgl. S. 486), ist hinreichend, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Es wurde eine Formel für $v'' = 7$ bis 12

$$G_v^i = 3826{,}0 - 197{,}03\,(v+\tfrac{1}{2}) + 6{,}0733\,(v+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}44976\,(v+\tfrac{1}{2})^3 + 0{,}005\,(v+\tfrac{1}{2})^4$$

benutzt. Die in Tabelle 1 und in der letzten Spalte der Tabelle 4 als „berechnet" aufgeführten Werte sind damit erhalten worden.

Über die bekannten Beziehungen zwischen isotopen Molekülen hinausgehend wurde eine neue Gesetzmäßigkeit aufgefunden[1]), die sich auf die Abhängigkeit der Kernabstände (aus den B_v- bzw. aus den B_v-Werten)

[1]) H. Beutler u. Kurt Mie, Naturwissensch. **22**, 419, 1934.

von der Schwingungsenergie erstreckt. *Die Kernabstände entsprechender Elektronenzustände in isotopen Molekülen sind eine Funktion von der als Schwingung aufgenommenen Energiemenge, unabhängig von den Quantenzahlen der Schwingungszustände.* In einem Diagramm, das als Koordinaten Kernabstand r_v und Schwingungsenergie G_v besitzt, liegen also die Werte (G_v^i, r_v^i) und (G_v, r_v) auf einer identischen Kurve (für jeden Elektronenterm). Diese Gesetzmäßigkeit ist auch in anderen Fällen (D_2, AlH, AlD) stets gültig gefunden worden und wird anderenorts ausführlich dargestellt werden.

Tabelle 6. Konstanten für das HD-Molekül.

	$1s\,{}^1\Sigma$-Zustand	$2p\,{}^1\Sigma$-Zustand	$2p\,{}^1\Pi$-Zustand
T_e^i	0,000	91 720	100 064
ω_e^i	3826,0	1175,65	2140,3
$2x\omega_e^i$	197,03	29,96	133,44
$3y\omega_e^i$	6,0733	0,791 8	11,940
$4z\omega_e^i$	0,427 76 ($v''=0$ bis 6) 0,449 76 ($v''=7$ „ 12)	0,036 0	1,226 07
$5z'\omega_e^i$	0 ($v''=0$ bis 6) 0,005 ($v''=7$ „ 12)	—	—
B_e^i	45,668 ($v''=0$ bis 6) 45,350 ($v''=6$ „ 11)	15,023	c: 23,473 d: 23,808 6
α^i	1,993 05 ($v''=0$ bis 6) 1,815 46 ($v''=6$ „ 11)	0,776 9	c: 0,855 6 d: 1,020 35
γ^i	0,384 95 ($v''=0$ bis 6) 0,005 91 ($v''=6$ „ 11)	0,072 74	c: 0,067 4 d: —
δ^i	0,003 169 ($v''=0$ bis 6) 0,001 173 ($v''=6$ „ 11)	0,006 516	—
D_e^i	0,026 185	0,005 87	—
β^i	0,000 659	—	—

Herrn Dr. Beutler sei für die Anregung zu dieser Arbeit und Unterstützung bei der Durchführung bestens gedankt. Herrn Prof. Bodenstein danke ich für die Ermöglichung der Arbeit und die Institutsmittel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Versuche mit Neutronen aus Aluminium und Beryllium.

Von **R. Jaeckel** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934.)

Es wird über Versuche mit Aluminium- und Berylliumneutronen berichtet, die mit der Wilson-Kammer ausgeführt worden sind.

Bei der Beschießung leichter Elemente mit α-Strahlen wurde bei einer großen Anzahl von Elementen das Auftreten von Neutronen beobachtet. Der bisher am eingehendsten untersuchte Fall ist der des Berylliums. Hierbei ist das Auftreten der Neutronen einem Kernprozeß nach Gleichung (1) zuzuordnen

$$Be_4^9 + \alpha_2^4 = C_6^{12} + n_0^1. \tag{1}$$

Im Gegensatz zum Fall des Berylliums, bei dem bei Beschießung mit α-Strahlen bisher nur Neutronen beobachtet wurden, treten bei einer Anzahl anderer Elemente außer Neutronen auch noch Protonen auf. Man kann zunächst versuchen, das Auftreten von Neutronen und Protonen auf die Umwandlung verschiedener Isotope des betreffenden Elementes zurückzuführen. Beim Aluminium ist dies jedoch nicht möglich, da bei diesem nur ein Isotop bekannt ist. Der Aluminiumkern muß also auf zwei Wegen umwandelbar sein. Die Protonen sind dabei einem Prozeß nach Gleichung (2) zuzuordnen,

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 = Si_{14}^{30} + H_1^1, \tag{2}$$

während die Neutronen nach Gleichung (3) entstehen,

$$Al_{13}^{27} + \alpha_2^4 = P_{15}^{30} + n_0^1. \tag{3}$$

Das hier auftretende Phosphorisotop P_{15}^{30} ist nach Curie und Joliot[1]) instabil und zerfällt unter Aussendung eines positiven Elektrons nach Gleichung (4)

$$P_{15}^{30} \rightarrow Si_{14}^{30} + \varepsilon^+. \tag{4}$$

Beim Aluminium liegt also der Fall einer Verzweigung vor, wie er auch bei radioaktiven Substanzen bekannt ist. Die Energieverteilung der bei der Umwandlung des Aluminiums auftretenden *Protonen*[2]) und *positiven Elektronen*[3]) ist

[1]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 254, 1934; Journ. de phys. (7) **5**, 153, 1934. — [2]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932. — [3]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 388, 1934; O. R. Frisch, Nature **133**, 721, 1934; I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. (7) **5**, 153, 1934.

bereits von verschiedenen Forschern näher untersucht. Es schien daher von Interesse, auch über die nach Gleichung (3) auftretenden *Neutronen* Näheres zu erfahren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an den in einer Wilson-Kammer ausgelösten Rückstoßprotonen die Energieverteilung der von Aluminium ausgesendeten Neutronen zu untersuchen. Außerdem sollten nach derselben Methode noch einige Teilfragen bei den in *Beryllium* ausgelösten Neutronen geklärt werden.

Für die Frage nach dem Wechselwirkungsgesetz zwischen Neutronen und Protronen ist die Kenntnis der Winkelverteilung für den Stoß Neutron—Proton von prinzipieller Bedeutung. Es sollte daher versucht werden, durch Beobachtung derartiger Stöße in der Wilson-Kammer einen weiteren Beitrag zu dieser Frage zu liefern.

1. Aluminium-Neutronen.

Das Auftreten von Neutronen bei Beschießung von Aluminium mit α-Strahlen wurde zuerst von Curie und Joliot[1]) und Auger und Monod Herzen[2]) beobachtet. Neuerdings hat Savel[3]) die in Aluminium durch Polonium-α-Strahlen erzeugten Neutronen mit Hilfe einer mit Wasserstoff unter hohem Druck gefüllten Ionisationskammer untersucht. Die maximale Energie der Neutronen versucht er aus der beobachteten Absorbierbarkeit in Blei zu gewinnen und gibt als obere Grenze einen Wert von $2 \cdot 10^6$ Volt an. Es ist jedoch höchst fraglich, ob man aus Ionisationsmessungen die Maximalenergie der Neutronen bestimmen kann. Denn man mißt dabei die Gesamtionisierung durch die Rückstoßprotonen. Bei dieser Meßmethode werden die langsamen Neutronen stark bevorzugt, wie später noch gezeigt wird.

In der vorliegenden Untersuchung wurde, wie schon erwähnt, die Wilson-Methode verwendet.

Als α-Strahlenquelle genügender Intensität standen mit Radium-Emanation gefüllte Röhrchen zur Verfügung. Bei Verwendung derartiger Präparate stören aber die von der γ-Strahlung in der Wilson-Kammer ausgelösten Sekundärelektronen sehr. Versuche, durch Variation der Kolbengeschwindigkeit bzw. des Zeitpunktes der photographischen Aufnahme die von den Protonen erzeugten dichten Nebelbahnen gegenüber den Elektronenbahnen zu bevorzugen, hatten keinen Erfolg. Es blieb also nur übrig, die γ-Strahlung durch Zwischenschaltung eines Absorbers zwischen Präparat und Wilson-Kammer zu schwächen. Eine solche Schwächung der γ-Strahlen läßt sich ohne wesentliche Beeinflussung des Neutronenspektrums

[1]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **194**, 876, 1932. — [2]) P. Auger u. G. Monod Herzen, C. R. **196**, 543, 1933. — [3]) P. Savel, C. R. **198**, 368, 1934.

dadurch erreichen, daß man die Quelle mit einem Mantel eines Materials von *hoher Ordnungszahl, hohem Atomgewicht* und *hoher Dichte* umgibt. Ein solcher Mantel wird zwar die γ-Strahlen stark absorbieren (wegen der hohen *Ordnungszahl*), seine Wirkung auf die Neutronen wird aber von anderer Art sein, denn nach unseren heutigen Vorstellungen kommt die sogenannte *Absorption* der Neutronen beim Durchlaufen von Materie durch gelegentliche elastische Zusammenstöße der Neutronen mit Atomkernen zustande. Besteht der Absorber dabei aus einem Material von hohem *Atomgewicht*, so wird der Energieverlust des Neutrons bei einem *elastischen* Zusammenstoß nur sehr gering sein. Ob wirklich die Stöße überwiegend elastisch sind, ist allerdings noch nicht direkt experimentell nachgewiesen worden. Legen wir jedoch diese Annahme unseren Betrachtungen zugrunde, so können wir erwarten, daß das Einhüllen der Quelle weder die *Gesamtausbeute* an Neutronen noch deren *Energieverteilung* stark verändert, weil auch die gestreuten Strahlen schließlich, und zwar mit nahezu unveränderter Energie, aus dem Mantel austreten müssen. Der einzige Effekt ist der, daß die Strahlenquelle auf das Volumen des Mantels ausgedehnt wird. Um diese Ausdehnung der Strahlenquelle im Interesse guter geometrischer Bedingungen möglichst klein zu machen, wird man ein Material *hoher Dichte* wählen. Es wurde daher gesintertes Wolfram von der Dichte 18,5 als Mantelmaterial zwischen Quelle und Kammer verwendet, für dessen kostenlose Herstellung und Überlassung wir der Osram G. m. b. H. insbesondere Herrn Dr. Sichling zu großem Dank verpflichtet sind.

1. Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen wurde eine Wilson-Kammer der von Meitner und Freitag[1]) angegebenen Bauart verwendet. Der Gasraum der Kammer hatte einen Durchmesser von 19 cm und bei voller Expansion eine Höhe von rund 5 cm. Die photographische Aufnahme geschah mit einer senkrecht über dem Mittelpunkt der Wilson-Kammer befindlichen Stereofilmkamera. Die photographische Ebene war parallel zur Mittelebene der Kammer orientiert, und beide Bilder wurden auf demselben Filmstreifen aufgenommen. Als Filmmaterial wurde Aerochromfilm der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft[2]) verwendet, da sich bei Verwendung verschiedener Filmsorten zeigte, daß diese Filmsorte für den vorliegenden Zweck die schleierfreiesten und härtesten Aufnahmen ergab.

[1]) L. Meitner u. K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926. — [2]) Für die kostenlose Überlassung des Filmmaterials sind wir der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft zu großem Dank verpflichtet.

Zur Ausmessung der aufgenommenen Protonenbahnen wurde zuerst folgendes Verfahren angewandt. Die beiden Filmbilder wurden einzeln auf Platten vergrößert, und dann diese beiden einzelnen Vergrößerungen gleichzeitig unter einem Stereomikrometer nach dem Prinzip der wandernden Marke ausgemessen. Dies Verfahren beruht darauf, daß zwei miteinander verbundene Marken über den beiden Stereoaufnahmen verschiebbar angebracht sind. Die in der Aufnahmeebene liegenden Komponenten der Strahlenbahnen sind also direkt meßbar, während die dazu senkrechte Komponente durch die Verschiedenheit beider Bilder in Richtung der Verbindungslinie beider Objektive gegeben ist. Die Ausmessung der senkrechten Komponente geschieht daher nach empirischer Eichung durch Verschiebung der beiden Meßmarken gegeneinander in Richtung ihrer Verbindungslinie. Es ist also vor der Ausmessung jede Aufnahme bezüglich ihrer Lage unter dem Mikrometer so zu justieren, daß die Verbindungslinie der Objektive bei der Aufnahme jetzt mit der Verbindungslinie der beiden Meßmarken zusammenfällt. Bei dem oben angegebenen Verfahren der einzelnen Vergrößerung der beiden Filmbilder ist diese Richtungsjustierung für beide Vergrößerungen einzeln auszuführen, und außerdem sind beide Bilder so zueinander zu justieren, daß in beiden korrespondierende Punkte auf der Verbindungslinie der beiden Marken liegen. Der durch diese verschiedenen Justierungen bedingte Meßfehler wurde durch das weiterhin angewandte Verfahren erheblich verkleinert. Es wurden jetzt beide Filmbilder gleichzeitig auf eine unter dem Stereomikrometer befindliche Mattscheibe projiziert und diese Projektionen ausgemessen. Hierbei ist es nur notwendig, einmal die Lage des Filmbandes zur Verbindungslinie der beiden Mikrometermarken zu justieren. Als weiterer Vorteil ergibt sich, daß man bei letzterem Verfahren die Mikrometermarken auf der Mattscheibe gleiten lassen und damit einen Parallaxenfehler vermeiden kann, was bei Ausmessung von photographischen Platten wegen der dadurch bedingten Verschrammung nicht möglich ist. Es ist bei obigem Verfahren dafür Sorge zu tragen, daß die beiden Projektionsbilder genau gleich groß sind, d. h. man benötigt zur Projektion zwei Objektive genau gleicher Brennweite. Es wurden daher zu vorliegendem Zweck zwei Rüo-Kinoobjektive mit anschließenden Fabrikationsnummern verwendet. Die Justierung der Projektionsanordnung wurde dann geprüft, indem Kreisscheiben von bekanntem Durchmesser in verschiedenen Höhen in der Wilson-Kammer photographiert und in beiden Projektionen ausgemessen wurden. Diese Ausmessung diente gleichzeitig als Eichung für das Verkleinerungsverhältnis von Projektionsbild zur natürlichen Größe für die spätere Ausmessung der Protonenbahnen. Die

ausgemessenen Projektionsbilder waren auf ein Drittel der natürlichen Größe verkleinert. Weiterhin wurden zur Prüfung der Genauigkeit der Meßanordnung Drähte verschiedener Länge in verschiedenen Lagen in der Wilson-Kammer photographiert und in der Projektion ausgemessen. Es ergab sich hierbei für die Komponenten der Strahlen, die in der Aufnahmeebene liegen, ein Fehler von maximal 2 bis 3%. Für die Komponente der Strahlen senkrecht zur Aufnahmeebene ist ein Fehler bis zu 10% möglich, weil diese aus einer Differenzmessung fast gleicher Größen gewonnen wird.

Als Quelle für die Al-Neutronen diente ein Glasröhrchen von rund 0,2 cm innerem Durchmesser und 1,5 cm Länge, das mit Al-Pulver und Radium-Emanation[1]) gefüllt war. Da die Emanation im Gleichgewicht mit Ra A und Ra C′ steht, sind drei Gruppen von α-Strahlen mit den Energien von 5,44; 5,97 und 7,68 · 10^6 Volt vorhanden, und die von diesen ausgelösten Neutronengruppen lassen sich natürlich nicht getrennt beobachten. Das Röhrchen befand sich während der Aufnahmen in einem Abstande von 17,5 cm von der Wand der Wilson-Kammer hinter einem Wolfram-Klotz von 5×5 cm² Querschnitt und für die Mehrzahl der Aufnahmen in Wasserstoff von 7,5 oder 6,5 cm Länge. Bei Verwendung von Methan als Füllgas betrug die Länge des Wolframblocks 9 cm. Außerdem befand sich stets ein Bleiklotz von $5 \times 5 \times 5$ cm³ direkt hinter der Quelle (s. Fig. 1).

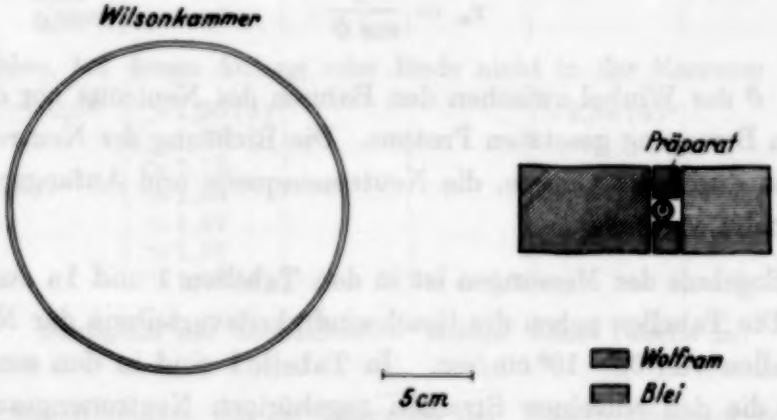


Fig. 1.

Das Expansionsverhältnis der Wilson-Kammer wurde durch Messung des Kolbenweges und durch Messung von Anfangs- und Enddruck bei der Expansion bestimmt. Auf beiden Wegen ergab sich für Wasserstoff bei einem Anfangsdruck von 76 cm: 1,36. Für CH_4 ergab sich: 1,49.

[1]) Für die Herstellung der Ra Em-Röhrchen möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Werner meinen Dank aussprechen.

2. Versuchsergebnisse.

a) Energiespektrum der Neutronen. Es wurden nun bei Präparatstärken der Ra Em von max. 280 mg Radiumäquivalent im ganzen 3226 Aufnahmepaare gemacht (hiervon 2741 in H_2 und 485 in CH_4). Diese Aufnahmen zeigten insgesamt 60 Bahnen von Rückstoßprotonen. Die Reichweiten der Protonenbahnen wurden wie angegeben ausgemessen und mit Hilfe des Bremsvermögens des betreffenden Füllgases auf Normalluft umgerechnet. Für H_2 wurde das Bremsvermögen in Abhängigkeit von der Reichweite den Messungen von Gurney[1]) (unter Berücksichtigung des H_2O-Dampfgehaltes der Wilson-Kammer) entnommen. Für CH_4 wurde die Kurve für die Abhängigkeit des Bremsvermögens von der Reichweite aus dem atomaren Bremsvermögen von H und dem (konstant gesetzten) Bremsvermögen von C berechnet, da für CH_4 keine Messungen des Bremsvermögens für große Reichweiteintervalle vorliegen. Jedoch sind die von Bragg[2]) für Ra C′ und Ra A gemessenen Werte des Bremsvermögens gut mit dieser Kurve vereinbar (Abweichung rund 1%). Aus der auf Normalluft bezogenen Reichweite der Protonen wurde mit Hilfe der Blackettschen[3]) Messungen ihre Anfangsgeschwindigkeit ermittelt. Aus dieser Geschwindigkeit v_p ergibt sich die Geschwindigkeit v_n des stoßenden Neutrons mit Hilfe der Gleichung

$$v_n = \frac{v_p}{\cos \vartheta}. \tag{5}$$

Hierin ist ϑ der Winkel zwischen den Bahnen des Neutrons vor dem Stoß und des in Bewegung gesetzten Protons. Die Richtung der Neutronenbahn ist gegeben durch die Gerade, die Neutronenquelle und Anfangspunkt der Protonenbahn verbindet.

Das Ergebnis der Messungen ist in den Tabellen 1 und 1a zusammengestellt. Die Tabellen geben die Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen in Intervallen von $0{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec. In Tabelle 1 sind in den senkrechten Kolonnen die den einzelnen Strahlen zugehörigen Neutronengeschwindigkeiten, in Tabelle 1a die zugehörigen Stoßwinkel eingetragen. Die in CH_4 gemessenen Strahlen sind mit einem Sternchen versehen. Am Schluß der Tabellen sind diejenigen Strahlen gesondert aufgeführt, bei denen Anfang oder Ende nicht in der Kammer liegt. Hierbei handelt es sich

[1]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 340, 1925. — [2]) W. H. Bragg u. R. Kleeman, Phil. Mag. (6) **10**, 318, 1905. — [3]) P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 658, 1932; P. M. S. Blackett, ebenda **135**, 132, 1932.

Tabelle 1.

Geschwindigkeitsverteilung der in Aluminium durch α-Strahlen von Ra Em, Ra A und Ra C′ ausgelösten Neutronen, gemessen an Rückstoßprotonen in H_2 und CH_4 (mit * versehen).

Die Kolonnen zeigen die beobachteten Neutronengeschwindigkeiten.

$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec							
0—0,5	0,5—1,0	1,0—1,5	1,5—2,0	2,0—2,5	2,5—3,0	3,0—3,5	3,5—4,0
0,45	0,50	1,00	1,55	2,00	2,96	3,13	—
0,48	0,54	1,04	1,60	2,18			
	0,57	1,12	1,65	2,20			
	0,60	1,12	1,67	2,23			
	0,70	1,17	1,81	2,47			
	0,74	1,17	1,92	2,10*			
	0,75	1,18					
	0,78	1,19					
	0,78	1,34					
	0,79	1,39					
	0,79	1,41					
	0,80	1,09*					
	0,85						
	0,85						
	0,88						
	0,91						
	0,92						
	0,97						
	0,73*						
	0,94*						
	0,96*						
Strahlen, bei denen Anfang oder Ende nicht in der Kammer liegt.							
	> 0,68	> 1,05 (A)			> 2,54 (A)*		
		> 1,08					
		> 1,13					
		> 1,24					
		> 1,27					
		> 1,33					
		> 1,42 (A)					

Bezüglich der beobachteten Winkel siehe Tabelle 1a.

1. um Protonenbahnen, die im Gasraum der Wilson-Kammer entstanden sind, aber gegen die Kammerwand laufen, deren *Ende* also nicht meßbar ist und 2. um Protonenbahnen [in der Tabelle mit (A) versehen], die in einer Wasserhaut der Kammerwand ausgelöst sind, deren *Anfang* somit nicht erfaßbar ist. Für die Strahlen der ersten Art ist leicht einzusehen, daß ihre meßbare Reichweite nur eine untere Grenze für die Geschwindigkeit gibt, aber dasselbe gilt auch für die Strahlen der zweiten Art, hier wegen der Reichweiteverkürzung durch die endliche Dicke der Wasserhaut. Die hauptsächlichste Fehlerquelle in den Geschwindigkeitsangaben ist durch

Tabelle 1a.

Geschwindigkeitsverteilung der in Aluminium durch α-Strahlen von Ra Em, Ra A und Ra C′ ausgelösten Neutronen in H_2 und CH_4 (mit * versehen).

Die Kolonnen zeigen die beobachteten Stoßwinkel.

$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec							
0–0,5	0,5–1,0	1,0–1,5	1,5–2,0	2,0–2,5	2,5–3,0	3,0–3,5	3,5–4,0
18°	10°	10°	58°	63°	77°	74°	—
23	19	43	64	68			
	24	48	68	71			
	25	49	71	78			
	27	58	72	80			
	27	59	74	50*			
	28	61					
	28	68					
	33	69					
	35	71					
	37	76					
	40	15*					
	40						
	44						
	45						
	46						
	47						
	68						
	2*						
	32*						
	47*						

Strahlen, bei denen Anfang oder Ende nicht in der Kammer liegt.

	26,5°	10°			57° (A)*		
		13					
		15					
		15					
		24					
		45 (A)					
		48 (A)					

die endliche Ausdehnung der Neutronenquelle gegeben, die die Genauigkeit der Winkelbestimmung begrenzt. Als Quelle haben wir dabei, wie in der Einleitung erklärt, den Wolfram-Block anzusehen. Die durch seine räumliche Ausdehnung bedingte Unsicherheit des Einfallswinkels der Neutronen ist natürlich verschieden, je nachdem, ob die Strahlen von Teilen der Wilson-Kammer ausgehen, die nahe der Quelle liegen, oder von Teilen, die weiter von der Quelle entfernt sind. Bei Strahlen in der vom Präparat abgewendeten Hälfte der Wilson-Kammer beträgt die Unsicherheit im Einfallswinkel weniger als $\pm 7°$. Bei Protonenbahnen, die sehr nahe der dem Präparat zugewendeten Kammerwand verlaufen, kann der Fehler in

der Winkelmessung 11° erreichen. Unter diesen Umständen kann man, wie später noch näher erklärt wird,

für die untere Grenze des Neutronenspektrums einen *Maximal*wert ermitteln, und zwar durch Annahme des *größtmöglichen* Stoßwinkels,

für die *obere* Grenze des Neutronenspektrums einen *Minimal*wert ermitteln, und zwar durch Annahme des *kleinstmöglichen* Stoßwinkels.

Dementsprechend wurde bei der Berechnung der Tabelle 1 bei großen Stoßwinkeln der kleinstmögliche Wert genommen und bei kleinen Stoßwinkeln und Energien der größtmögliche Wert.

Die kleinste beobachtete Neutronengeschwindigkeit beträgt (nach Tabelle 1) $0{,}45 \cdot 10^9$ cm/sec. Dem entspricht eine Energie von 109000 Volt. Das zugehörige Proton hatte eine Reichweite von 3,7 mm in H_2. Da auch noch kürzere Reichweiten (allerdings unter größeren Winkeln, so daß ihnen eine größere Energie entspricht) beobachtet wurden, so hätten Protonenstrahlen, die zu kleineren Neutronenenergien als 109000 Volt gehören, noch gefunden werden können. Sehr kurze Protonenbahnen sind jedoch nicht immer mit Sicherheit von den infolge der γ-Strahlung reichlich vorhandenen kurzen Elektronenbahnen zu unterscheiden und haben sich daher vielleicht zum Teil der Beobachtung entzogen.

Ob in der Geschwindigkeitsverteilung der Al-Neutronen Gruppen vorhanden sind, läßt sich infolge der geringen Anzahl beobachteter Strahlen und der beschränkten Meßgenauigkeit an vorliegendem Material nicht entscheiden.

Diskrete Gruppen von Neutronen können wir aber auch bei unserem Versuch von vornherein nicht erwarten, weil von den in unserer Quelle vorhandenen drei α-Strahlern Ra Em, Ra A und Ra C′ die energiereichsten (die von Ra C′ mit $7{,}68 \cdot 10^6$ Volt), und deshalb bei der Neutronenerzeugung wirksamsten, bereits eine Energie haben, die *oberhalb der Potentialschwelle* des Al-Kerns ($7 \cdot 10^6$ Volt) liegt. Diskrete Gruppen von Zertrümmerungsprodukten können aber nur auftreten, wenn auch nur diskrete Gruppen von α-Partikeln zertrümmernd wirken. Das ist nur der Fall *entweder* bei Verwendung dünner Schichten des zu zertrümmernden Materials *oder* bei Zertrümmerung durch sogenannte Resonanzeindringung des α-Partikels in den Kern bei Energien *unterhalb der Potentialschwelle*. Beide Bedingungen sind in unserem Falle *nicht* erfüllt.

Tabelle 1 zeigt ein kontinuierliches Spektrum mit einem Intensitätsmaximum zwischen 0,5 und $1{,}0 \cdot 10^9$ cm/sec. Nach großen Geschwindigkeiten nimmt die Intensität rasch ab und wird Null vermutlich zwischen 3,0 und $3{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec. Die größte in Tabelle 1 verzeichnete Geschwindigkeit

beträgt $3{,}13 \cdot 10^9$ cm/sec. Es wurden allerdings noch zwei Strahlen beobachtet, für die sich Neutronengeschwindigkeiten über $3{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec ergeben würden. Diese beiden Strahlen sind aber auf Neutronen zurückzuführen, die in den Massen der Wilson-Kammer diffundiert sind, wie eine eingehende Diskussion der beobachteten Reichweiten und Stoßwinkel zeigt.

Die obere Grenze des Geschwindigkeitsspektrums von 3,13 cm/sec (entsprechend einer Energie von $5{,}15 \cdot 10^6$ Volt) liegt unterhalb des Wertes, den man aus der Energiebilanz errechnen kann, die schon von L. Meitner[1]) aufgestellt wurde und die sich folgendermaßen gestaltet. Nach dem in der Einleitung Gesagten ist Aluminium durch α-Strahlen auf zwei Wegen umwandelbar, wobei auf beiden Wegen dasselbe stabile Si-Isotop entsteht. Auf dem einen Weg wird dabei ein Proton, auf dem anderen ein Neutron und ein positives Elektron ausgesandt. Da auf beiden Wegen dasselbe stabile Endprodukt entsteht, ist anzunehmen, daß auf diesen beiden Wegen auch insgesamt dieselbe Energie frei wird. Die obere Grenze der Neutronenenergie würde sich also aus Gleichung (6) ergeben[2]).

$$E_n + M_n \cdot c^2 + E_{\varepsilon^+} + M_{\varepsilon^+} \cdot c^2 = E_P + M_P \cdot c^2. \qquad (6)$$

E_n maximale Energie der Neutronen,
E_P maximale Energie der Protonen,
E_{ε^+} maximale Energie der positiven Elektronen,
M_n Masse des Neutrons,
M_P Masse des Protons,
M_{ε^+} Masse des positiven Elektrons.

Nimmt man für die Masse des Neutrons den von Chadwick[3]) angegebenen Wert 1,0067, so ist $M_n = M_P - M_{\varepsilon^+}$ und Gleichung (6) vereinfacht sich zu Gleichung (7).

$$E_n = E_P - E_{\varepsilon^+} \qquad (7)$$

Chadwick und Constable[4]) haben die Maximalenergie E_P der Protonen bestimmt, die bei Beschießung von Aluminium mit *Polonium*-α-Strahlen emittiert werden. Sie finden für diesen Fall $E_P = 7{,}30 \cdot 10^6$ Volt. Für E_{ε^+} gibt L. Meitner[5]) aus Messungen mit der Wilson-Kammer 2,0 bis $2{,}4 \cdot 10^6$ Volt an. O. R. Frisch[6]) findet aus Absorptionsmessungen $1{,}8 \cdot 10^6$ Volt. Curie und Joliot[7]) geben $3 \cdot 10^6$ Volt an. Jedoch liegen

[1]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 388, 1934. — [2]) Bei dieser Berechnung ist die Annahme gemacht worden, daß bei der Aussendung der positiven Elektronen maximaler Energie nicht außerdem noch γ-Strahlung emittiert wird. — [3]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933. — [4]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932. — [5]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 388, 1934. — [6]) O. R. Frisch, Nature **133**, 721, 1934. — [7]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. (7) **5**, 153, 1934.

letzterem Wert erheblich weniger ausgemessene Strahlen wie dem von L. Meitner zugrunde, so daß der Wert von Meitner genauer sein dürfte. Es ergibt sich also für die Maximalenergie der Neutronen, die von Polonium-α-Strahlen in Al ausgelöst werden

$$E_n = 7{,}3 \cdot 10^6 - 2{,}4 \cdot 10^6 = 4{,}9 \cdot 10^6 \text{ Volt}^1).$$

Bei Auslösung der Neutronen in Aluminium durch α-Strahlen von Ra-Em, Ra A und Ra C', würde die maximal mögliche Energie also $E_n = 7{,}33 \cdot 10^6$ Volt betragen, da die Energie der Ra C'-α-Strahlen $2{,}43 \cdot 10^6$ Volt größer ist, wie die der Polonium-α-Strahlen. Einer Energie von $7{,}33 \cdot 10^6$ Volt entspricht bei Neutronen eine Geschwindigkeit von $3{,}75 \cdot 10^9$ cm/sec.

Dieser Wert ist zu vergleichen mit unserer Maximalgeschwindigkeit von $3{,}13 \cdot 10^9$ cm/sec (entsprechend einer Energie von $5{,}15 \cdot 10^6$ Volt). Zur Beurteilung dieser Diskrepanz müssen wir vor allem *zwei* Umstände berücksichtigen:

1. Große Neutronengeschwindigkeiten können immer nur aus Rückstoßprotonen erschlossen werden, die unter großen Stoßwinkeln erscheinen (ϑ nahe 90°), weil bei mittleren und kleinen Winkeln die Energien der Rückstoßprotonen so groß werden, daß ihre Bahnen nicht mehr ganz innerhalb der Kammer liegen. Wie schon früher hervorgehoben, ist nun für große Stoßwinkel die errechnete Neutronengeschwindigkeit besonders unsicher, da sie aus der Gleichung (5) gewonnen wird, und der Stoßwinkel durch die räumliche Ausdehnung der Quelle mit einer Unsicherheit behaftet ist, die im günstigsten Fall noch $\pm 7°$ beträgt. Aber gerade im Gebiet großer Winkel ändert sich der cos sehr schnell. Nähme man nun als Neutronenbahn immer die Verbindungslinie von Quellen*mitte* und Anfangspunkt der Protonenbahn, so ist leicht zu sehen, daß auf diese Weise beliebig große Neutronengeschwindigkeiten vorgetäuscht werden können und ein Anhaltspunkt für eine obere Grenze sich nicht ergäbe. Wir können aber einen *Minimalwert* der *oberen Grenze* erschließen, wenn wir bei großen Winkeln stets den *kleinsten* mit der Ausdehnung der Quelle verträglichen Stoßwinkel der Berechnung der Neutronengeschwindigkeit zugrunde legen. Auf diese Weise wurde der Wert 3,13 ermittelt, er stellt also nur den Minimalwert der oberen Grenze dar.

2. Tabelle 1 zeigt, daß über die Hälfte der beobachteten Neutronen in das Geschwindigkeitsintervall von 0,5 bis $1{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec fällt. Einen

---

[1]) Wie eingangs erwähnt, bevorzugt Savel bei seinen Messungen die langsamen Neutronen, und es ist daher erklärlich, daß er einen erheblich niedrigeren Wert erhält.

ähnlichen Befund zeigen die unten angegebenen Messungen an Neutronen, die durch Polonium-α-Strahlen in *Beryllium* ausgelöst wurden, in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Meitner und Philipp[1]). Es ist aber leicht einzusehen, daß die so gewonnene Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen nicht der wahren Verteilung entspricht. Denn die Zahl der Neutronen ist hier abgeleitet aus der Zahl der von den Neutronen ausgelösten Rückstoßprotonen, und diese hängt ja noch vom Wirkungsquerschnitt des Stoßes Proton—Neutron ab. Wenn, wie aus theoretischen Überlegungen zu erwarten ist, dieser Wirkungsquerschnitt mit abnehmender Geschwindigkeit des Neutrons wächst, so sind offenbar die schnellen Neutronen in viel größerer Zahl vorhanden als die Tabelle 1 anzeigt. J. Chadwick (Solvay Kongress Brüssel 1933) hat aus theoretischen Betrachtungen zusammen mit einigen vorläufigen Messungen geschlossen, daß der Wirkungsquerschnitt umgekehrt proportional mit v_n^2 wächst. Nimmt man diesen Gang mit der Geschwindigkeit an und faßt die gefundenen v_n-Werte in drei Intervalle zusammen, so errechnet sich aus Tabelle 1 die nachstehende Geschwindigkeitsverteilung der Al-Neutronen.

Tabelle 2.

$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec	0,5—1,5	1,5—2,5	2,5—3,5
Zahl der Neutronen . . .	(39)	48	18

Der Abfall bei hohen Geschwindigkeiten ist also für die Neutronen viel langsamer als für die Rückstoßprotonen. Dieser Umstand hat ebenfalls zur Folge, daß unsere Experimente einen zu kleinen Wert für die obere Grenze des Neutronenspektrums geben werden.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß unsere größte Neutronengeschwindigkeit zwar noch unter der aus der Energiebilanz errechneten liegt, daß diese Diskrepanz aber durch unsere Versuchsanordnung bedingt sein kann.

b) Neutronenausbeute. Die Berechnung der Ausbeute bei den unter *2 a*) angegebenen 3226 Aufnahmen unter Berücksichtigung der bei den verschiedenen Aufnahmen wirksamen Präparatstärken ergibt: 1,5 Rückstoßprotonen pro 100 Aufnahmen und 100 mg Radiumäquivalent des verwendeten Präparates.

---

[1]) L. Meitner u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **87**, 484, 1934.

Aus diesem Wert kann man folgendermaßen die Anzahl n der pro α-Strahl erzeugten Neutronen (Ausbeute des Zertrümmerungsprozesses) berechnen:

N ist die Zahl der α-Strahlen, die pro sec von 100 mg Radiumäquivalent ausgesandt werden,

t die wirksame Zeit, während der Neutronen in die Wilson-Kammer eintreten und Protonen erzeugen können, die auf einer Aufnahme erfaßt werden.

ω der Raumwinkel, unter dem die Wilson-Kammer von der Quelle aus erscheint.

q der Wirkungsquerschnitt des Stoßes Proton—Neutron.

P die Zahl der Protonen in der Wilson-Kammer in einem Volumen von 1 cm^2 Querschnitt und einer Länge, die gleich ist der mittleren Weglänge der Neutronen in der Wilson-Kammer,

so daß während der wirksamen Zeit pro 100 mg

$$N n \omega t$$

Neutronen in die Wilson-Kammer eintreten und

$$N n \omega t q P = A \tag{8}$$

Protonen pro Aufnahme und 100 mg erzeugen, so können wir aus dem Vergleich der linken Seite von Gleichung (8) und dem experimentell bestimmten Wert von A den Wert von n entnehmen.

In unserm Fall ist:

$N = 3 \cdot 3{,}7 \cdot 10^9$

$\omega = 0{,}008$

$t = 0{,}1$

$q = 2 \cdot 10^{-24}$ [nach Meitner und Philipp[1])]

$P = 6{,}6 \cdot 10^{20}$

$A = 0{,}015.$

Daraus ergibt sich:

$n = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ [2]). (Diese Ausbeute bezieht sich auf die unten angegebene mittlere Energie der α-Strahlen von $6{,}8 \cdot 10^6$ Volt.)

Versuche mit einem mit Be-*Pulver* und Radium-Emanation gefüllten Röhrchen zeigten pro Aufnahme und 100 mg Präparatstärke 1,1 Protonen anstatt wie bei Aluminium 0,015 Protonen. Dieselbe Zahl α-Teilchen erzeugt also in *Beryllium* 70*mal soviel Neutronen wie in Aluminium*. Dies direkt

[1]) L. Meitner und K. Philipp, Naturwissensch. **20**, 929, 1932. — [2]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Nature **133**, 530, 1934, finden hierfür einen erheblich kleineren Wert.

ermittelte Verhältnis der Zahl der Be-Neutronen zur Zahl der Al-Neutronen bei Beschießung mit α-Teilchen von *Radium-Emanation* und seinen kurzlebigen Zerfallsprodukten (mittlere α-Strahlen-Energie $6{,}3 \cdot 10^6$ Volt) kann man vergleichen mit dem entsprechenden Verhältnis bei Beschießung mit *Polonium-α-Strahlen* (Energie $5{,}25 \cdot 10^6$ Volt), das man aus folgenden Daten errechnen kann:

1. Beim Aluminium hat L. Meitner[1]) das Verzweigungsverhältnis der beiden alternativen Zertrümmerungsprozesse (2) bzw. (3) und (4) aus dem Verhältnis der Anzahl (N_p) der dabei auftretenden Protonen zu der Anzahl der auftretenden positiven Elektronen ($N_{\varepsilon+}$) [die gleich der Anzahl (N_n) der Neutronen ist] bestimmt.

$$\frac{N_p^{Al}}{N_{\varepsilon+}^{Al}} = \frac{N_p^{Al}}{N_n^{Al}} = 3 \text{ bis } 4.$$

2. Chadwick und Constable[2]) haben die Absolutzahl der bei Aluminium auftretenden Protonen bestimmt. Sie finden pro 10^6 α-Teilchen

$$N_p^{Al} = 1{,}4.$$

3. Bothe und Becker[3]) haben die Absolutzahl der bei Beschießung von Beryllium erzeugten γ-Quanten ermittelt. Unter der Annahme, daß ebensoviel Neutronen wie γ-Quanten emittiert werden, findet man daraus pro 10^6 α-Teilchen

$$N_n^{Be} = 30.$$

Aus diesen drei Daten ergibt sich das oben genannte Verhältnis bei Beschießung mit *Polonium-α-Strahlen* zu

$$\frac{N_n^{Be}}{N_n^{Al}} = \frac{30}{1{,}4} \cdot 3{,}5 \cong 80.$$

Die beiden Verhältnisse ergeben sich also nahezu gleich groß. Es scheint daher, daß das Verhältnis $\frac{\text{Be-Neutronen}}{\text{Al-Neutronen}}$ nahezu unabhängig von der α-Strahlenenergie ist. Der unsicherste Punkt bei der Herleitung dieses Resultats ist die unter 3. gemachte Annahme der Gleichheit der Zahl der emittierten γ-Quanten mit der der Neutronen.

II. Beryllium-Neutronen.

In Fortsetzung der Versuche von Meitner und Philipp[4]) wurde die Geschwindigkeitsverteilung der in *Beryllium* durch *Polonium-α-Strahlen*

---

[1]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 388, 1934. — [2]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932. — [3]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930. — [4]) L. Meitner u. K. Philipp, ebenda **87**, 484, 1934.

ausgelösten Neutronen und deren Winkelverteilung beim Stoß mit Protonen untersucht. Meitner und Philipp hatten diese Verteilungen mit Hilfe der bei verschiedenen Füllgasen in einer Wilson-Kammer ausgelösten Rückstoßprotonen gewonnen. Diese Versuche sollten nun derart ergänzt werden, daß ein größeres Material über die Winkelverteilung bei Verwendung eines einheitlichen Füllgases gesammelt wurde. Ferner sollte die Frage nach dem Auftreten kleiner Energien näher untersucht werden. Meitner und Philipp hatten den größten Teil ihrer Ergebnisse bei Verwendung eines schwereren Füllgases bzw. des Gasgemisches Argon—Wasserstoff gewonnen und konnten daher ganz kurze Protonen nicht von etwaigen Kernbahnen schwerer Kerne, die von Neutronen großer Energie herrühren, unterscheiden. Sie haben deshalb diese kurzen Bahnen nicht in ihre Protonenstatistik aufgenommen.

Tabelle 3.

Geschwindigkeitsverteilung der von Po-α-Strahlen in Beryllium ausgelösten Neutronen gemessen an Rückstoßprotonen in Wasserstoff.

$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec	0—0,5	0,5—1,0	1,0—1,5	1,5—2,0	2,0—2,5	2,5—3,0
O-Kern ?	←(15°)	8°	18°	53°	68°	—
	29	15	25	60	69	
	47	24	29	79	72	
	48	25	30	79	82	
		29	37	80		
		32	39,4			
		35	40			
		37	65			
		40	76			
		41				
		46				
		54				
		59				
		64				
		66				
Aus der Wilson-Kammer herauslaufende H-Strahlen.						
		12	22	52		
		25	30	57		
			32	57		
			38	63		
			40			
			41			
			46			
			48			
			54			
			59			

Bei der hier vorliegenden Untersuchung wurde Wasserstoff als Füllgas der Wilson-Kammer verwendet. Das Po-Präparat von 36 mg befand sich

zusammen mit der zu bestrahlenden Be-Scheibe von 1 cm Durchmesser in einem kleinen Messingzylinder, der durch ein Loch in der oberen Glasplatte der Wilson-Kammer in diese eingeführt werden konnte. Die aufgenommenen Rückstoßprotonen wurden in bezug auf Reichweite und Stoßwinkel ausgemessen und hieraus in derselben Weise wie oben bei den Neutronen aus Aluminium die Geschwindigkeit des stoßenden Neutrons ermittelt.

Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Kolonnen zeigen die beobachteten Stoßwinkel. Die Ergebnisse stimmen im Geschwindigkeitsgebiet von 0,5 bis $2{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec mit den von Meitner und Philipp gefundenen überein. Große Neutronengeschwindigkeiten konnten hier wegen der Verwendung von Wasserstoff nicht beobachtet werden, weil die zu großen Neutronengeschwindigkeiten zugehörigen Rückstoßprotonen wegen des geringen Bremsvermögens von Wasserstoff aus der Kammer herauslaufen. Abweichend von dem Ergebnis von Meitner und Philipp zeigt die hier vorliegende Statistik vier Neutronen im Gebiet von 0 bis $0{,}5 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde, während bei Meitner und Philipp die kleinste Geschwindigkeit $0{,}63 \cdot 10^9$ cm/sec betrug. Wie Tabelle 4 zeigt, entsprechen die kleinsten Neutronengeschwindigkeiten unter der Annahme, daß es sich bei den gestoßenen Kernen um Protonen handelt, Neutronengeschwindigkeiten von 0,1 bzw. $0{,}414 \cdot 10^9$ cm/sec. Der Geschwindigkeit von $0{,}1 \cdot 10^9$ cm/sec würde eine Energie in der Größenordnung von 10^4 Volt entsprechen. Nimmt man an, daß diese extrem kurze Kernbahn von einem Sauerstoff-Kern aus dem Wasserdampf der Wilson-Kammer herrührt, so würde die kleinste beobachtete Neutronengeschwindigkeit $0{,}414 \cdot 10^9$ cm/sec entsprechend einer Energie von 89000 Volt betragen.

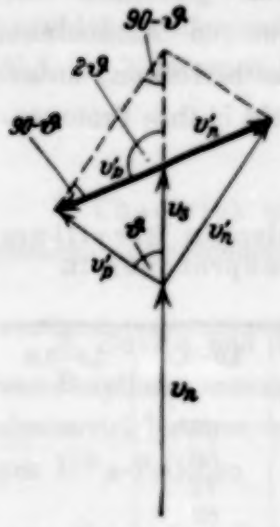


Fig. 2.
Geschwindigkeiten: dünn ausgezogen im System, in dem das Proton vor dem Stoß ruht, stark ausgezogen im Schwerpunktssystem.
v_n Neutron vor dem Stoß,
v'_n Neutron nach dem Stoß,
v'_p Proton nach dem Stoß,
v_S Schwerpunkt $v_S = v_n/2$.

III. Stoßwinkelverteilung beim Stoß Neutron—Proton.

In Tabelle 4 ist in Analogie zu den Messungen von Meitner und Philipp die Winkelverteilung im Schwerpunktssystem, bezogen auf den Raumwinkel 1, beim Stoß Neutron—Proton für die in Teil I und II gefundenen Neutronen aus Aluminium und Beryllium angegeben. Die Kolonnen enthalten die Geschwindigkeiten der betreffenden Neutronen (bis

zum Index[1]) Al-Neutronen, vom Index[1]) ab Be-Neutronen). Zur Ermittlung dieser Winkelverteilung waren die gefundenen Bahnen für gleich große Intervalle des cos des Stoßwinkels im Schwerpunktssystem auszuzählen. Der Stoßwinkel im Schwerpunktssystem ist 2 ϑ, wenn ϑ der Winkel zwischen Neutron vor dem Stoß und Proton nach dem Stoß im System, in dem das Proton vor dem Stoß ruht, bedeutet (siehe Vektordiagramm der Geschwindigkeiten (Fig. 2).

Tabelle 4.

Stoßwinkelverteilung beim Stoß: Neutron—Proton bei Neutronen aus Aluminium und Beryllium, beobachtet an Protonen in H_2 und CH_4 (mit * versehen).

cos 2 ϑ	+ 1,0–0,6	+ 0,6–0,2	+ – 0,2–0,2	– 0,2–0,6	– 0,6–1,0
ϑ	0–26,5°	26,5–39,2°	39,2–50,8°	50,8–63,5°	63,5–90°
$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec	0,45	0,50	0,70	1,00	0,85
	0,48	0,54	0,74	1,17	1,17
	0,78	0,57	0,75	1,39	1,18
	0,79	0,60	0,78	1,67	1,34
	0,79	0,80	0,85	2,23	1,41
	0,91	0,88	0,97	> 2,54* (A)	1,55
	1,12	0,92	1,04	0,73[1])	1,60
	> 1,08	> 0,68	1,12	0,92	1,65
	> 1,13	0,96*	1,19	1,57	1,81
	> 1,24	0,46[1])	> 1,05 (A)	1,75	1,92
	> 1,27	0,62	> 1,42 (A)	> 1,39	2,00
	> 1,33	0,63	0,94*	> 1,47	2,18
	0,73*	0,75	2,10*	> 1,50	2,20
	1,09*	0,89	0,414[1])	> 1,51	2,47
	0,1[1])	1,22	0,45	> 1,55	2,96
	0,57	1,28	0,62	> 1,96	3,13
	0,65	1,37	0,74		0,73[1])
	0,79	> 1,25	0,97		0,73
	0,95	> 1,30	1,07		1,23
	1,10	> 1,45	1,16		1,31
	1,27		> 1,10		1,64
	> 0,53		> 1,22		1,92
	> 0,88		> 1,27		1,96
	> 1,20		> 1,35		2,13
					2,15
					2,30
					2,34
Σ	24	20	24	16	27

Die Verteilung ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Meitner und Philipp innerhalb der statistischen Schwankungen gleichmäßig für alle Intervalle.

Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeitsverteilung der in Aluminium durch α-Strahlen von Ra Em, Ra A und Ra C′ ausgelösten Neutronen wird untersucht. Es werden Neutronen in dem Energieintervall von 110000 bis $5{,}15 \cdot 10^6$ Volt beobachtet.

2. Es ergibt sich, daß ein von (Ra Em + Ra A + Ra C′) ausgesandtes α-Teilchen in Aluminium $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Neutronen, in Beryllium 70mal soviel Neutronen auslöst.

3. Für die von Po-α-Strahlen in Beryllium ausgelösten Neutronen wird als kleinste Energie ein Wert von rund 90000 Volt beobachtet.

4. Für den Stoß Neutron—Proton zeigt sich für das untersuchte Geschwindigkeitsgebiet eine kugelsymmetrische Verteilung im Schwerpunktssystem.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, auf Anregung und unter Leitung von Frau Professor Dr. Lise Meitner vom Februar 1933 bis Juli 1934 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Frau Prof. Meitner für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Philipp möchte ich für manchen freundlichen Hinweis herzlichst danken.

Zusatz bei der Korrektur. Setzt man in Gleichung (6) für die Masse des Neutrons den neuerdings von Chadwick und Goldhaber[1]) bestimmten Wert $M_n = 1{,}008$ ein, so ergibt sich als maximale Energie für die in Aluminium durch α-Strahlen von Ra C′ ausgelösten Neutronen $E_n = 6{,}07 \cdot 10^6$ Volt (entsprechend einer Geschwindigkeit $v_n = 3{,}40 \cdot 10^9$ cm pro sec) zum Vergleich mit dem von uns gefundenen Wert $E_n = 5{,}15 \cdot 10^6$ Volt ($v_n = 3{,}13 \cdot 10^9$ cm/sec).

[1]) J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **134**, 237, 1934.

Über die Ultraviolettabsorption an Kaliumnitrat, Nitriten und Schwefelkohlenstoff bei tiefen Temperaturen.

Von **Günther Rodloff** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1934.)

Die Absorptionsspektren des KNO_3, KNO_2 und $NaNO_2$ werden in kristallinem Zustande bei Zimmertemperatur, bei — 180 und — 250°, des CS_2 im dampfförmigen, flüssigen und festen Zustande im Spektralbereich von λ 4400 bis 2400 Å untersucht. Die Untersuchungen von KNO_3 sollten klären, ob zwischen dem Auftreten der Teilbandensysteme im Absorptionsspektrum und dem Pleochroismus des KNO_3 ein Zusammenhang besteht[1]).

Vorbemerkung. Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der Arbeit von Frl. Schaumann[1]) (weitere Literatur siehe daher auch dort). Die Apparatur ist im wesentlichen dieselbe geblieben. Das Wasserstoff-Geisler-Rohr[2]), das als Kontinuumshintergrund benutzt wurde, hatte ein Fenster aus amorphem Quarz. Dieses Fenster wurde durch einen Quarz-Flußspatachromaten stark verkleinert, auf der Schicht bzw. auf dem Kristall abgebildet und dieser wieder durch einen zweiten Achromaten auf den Spalt des Spektrographen. Der Quarzspektrograph mit einem Cornuprisma war von Fuess, Berlin-Steglitz gebaut. Auf der photographischen Platte hatten die Hg-Linien 3663 und 3655 Å einen Abstand von 0,4 mm.

Die zu untersuchenden Schichten befanden sich während der Aufnahmen bei tiefen Temperaturen in einem Quarz-Dewar-Gefäß, in das für den Eintritt und Austritt des Lichtes vier planparallele Quarzfenster eingeschmolzen waren [Abbildungen hierzu siehe Kronenberger und Pringsheim[3])].

Flüssige Luft zeigt in dem fraglichen Spektralgebiet selbst charakteristische Absorptionsbanden. Deshalb mußte bei diesen Aufnahmen mit der Exposition so lange gewartet werden, bis die flüssige Luft soweit abgedampft war, daß sie nicht mehr in den Strahlengang hineinreichte. Zu gleicher Zeit wurde darauf geachtet, daß der untere Teil der Metallfassung der Kristalle bzw. der Schichten immer in die flüssige Luft eintauchte, um die Temperatur zu garantieren. Bei flüssigem Wasserstoff bestand diese Schwierigkeit nicht, da dieser keine selektive Absorption

---

[1]) H. Schaumann, ZS. f. Phys. **76**, 106, 1932. — [2]) J. Bay u. W. Steiner, ebenda **45**, 337, 1927; **59**, 48, 1929. — [3]) A. Kronenberger u. P. Pringsheim, ebenda **40**, 75, 1926.

in dem fraglichen Spektralgebiet zeigt. Deshalb konnten die zu untersuchenden Schichten während der Aufnahme in den flüssigen Wasserstoff ganz und gar eintauchen.

Die benutzten Substanzen waren sämtlichst Kahlbaum-Produkte. Es wurde hauptsächlich auf Agfa-Ultraspezialplatten photographiert. Die Belichtungszeiten schwanken zwischen 5 und 45 Minuten. Die Spaltbreite betrug zwischen 0,02 und 0,06 mm. Die wichtigsten Spektren wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Verhältnis 1 : 1 bzw. 1 : 2,5 mit dem Zeissschen Registrierphotometer durchphotometriert. Als Bezugswellenlängen dienten teils die in der Wasserstofflampe vorhandenen, teils die im Vergleichsspektrum photographierten Hg-Linien einer Quecksilberlampe.

Die Spektrogramme wurden mit dem Komparator, zum Teil aber auch mit einer einfachen Millimeterskale, die auf einer Glasplatte eingeritzt war, ausgemessen. Es wurden teilweise aus der Lösung gezüchtete Kristalle untersucht, hauptsächlich aber auf anderen Wegen hergestellte Schichten, auf die im einzelnen später noch eingegangen wird. Im Gegensatz zum $NaNO_2$ war die Absorptionskurve bei den anderen Substanzen relativ flach und daher auch die Struktur bei tiefen Temperaturen weniger kontrastreich. Die Fehlerabschätzung war daher für die einzelnen Aufnahmen getrennt vorzunehmen und wird jedesmal speziell angegeben. Sie schwankt etwa zwischen $\pm$ 2,5 und $\pm$ 5 Å für die Wellenlängen. Dementsprechend sind die angegebenen Frequenzdifferenzen bis auf $\pm$ 25 bzw. $\pm$ 50 cm^{-1} ungenau.

Kaliumnitrat.

Die Nitrate sind bereits von Frl. Schaumann untersucht worden. Dabei blieben jedoch einige Probleme offen, die durch diese Arbeit geklärt werden sollten. Frl. Schaumann fand für Na- und Ba-Nitrat eine übereinstimmende Bandenstruktur mit einem gegenseitigen Abstand von 800 cm^{-1}. Am K-Nitrat traten nun ungefähr doppelt so viele Banden auf mit etwa dem halben Abstand. Um auch für Kaliumnitrat auf eine Kernschwingungsfrequenz von 800 cm^{-1} zu kommen, ordnete sie die Banden zu zwei Teilbandensystemen an. Das Auftreten dieser beiden Teilbandensysteme glaubte sie auf den Pleochroismus des Kaliumnitrats zurückführen zu können. Bei den Untersuchungen mit polarisiertem Licht fand sie je nach der kristallographischen Orientierung der Kristallplättchen zwei Arten von Pleochroismus. Einmal bestand der Pleochroismus in einer ungleich starken Absorption der beiden polarisierten Lichtstrahlen, dabei lagen

aber die Bandenschwerpunkte übereinander. Ein anderes Plättchen, dessen eine Fläche eine natürliche Kristallfläche war und parallel einer Kante die pseudohexagonale (c) Achse enthielt, zeigte eine zweite Art von Pleochroismus: die Absorption war für beide Schwingungsrichtungen gleich stark, aber um etwa 600 cm^{-1} gegeneinander versetzt.

Diese Verhältnisse sollten in dieser Arbeit genauer untersucht werden. Erstens sollte festgestellt werden, wie der Pleochroismus von den Kristallachsen abhängt, und zweitens, ob das Auftreten der beiden Teilbandensysteme im Absorptionsspektrum des Kaliumnitrats bei -250^0 auf seinen Pleochroismus zurückgeführt werden kann.

Versuchssubstanzen. Kaliumnitrat ist rhombisch pseudohexagonal (isomorph mit Aragonit) und kristallisiert wasserfrei. Als Ausgangsmaterial wurde Kaliumnitrat „Kahlbaum zur Analyse" benutzt. Die Kristalle nach der Methode von F. Stöber[1]) aus der Schmelze zu gewinnen, mißlang. Sie wurden daher aus der wässerigen Lösung gezüchtet, obwohl größere Exemplare sich nicht fehlerfrei züchten ließen. Es wurden so Kristallplatten etwa von 3 cm Länge und 1,5 cm Breite gewonnen, die freilich in ihrem Mittelstück vollkommen trübe und unbrauchbar waren. Aber immerhin war an den Rändern ein etwa 0,5 cm breiter Streifen klar und nur von ganz geringen Fehlern, so daß damit erreicht wurde, daß aus einem einzigen Kristall die zu den Kristallachsen verschieden orientierten Kristallplättchen geschnitten werden konnten. Der Kristall läßt sich nur senkrecht zur c-Achse spalten; anders orientierte Kristallplättchen mußten abgeschliffen werden. Sodann wurden sämtliche Stücke abgeschmirgelt und mit Zinnasche und Weingeist poliert, zum Teil wurden sie auch in untersättigter Lösung auf die nötige Dünne abgelöst. Die Dicke der Kristallplättchen lag zwischen 0,20 und 2,70 mm, ihre Größe zwischen 5×7 und 3×3 mm^2.

Untersuchungsmethode. Die Kristallplättchen befanden sich in einer Metallfassung und wurden nahezu in den Schnittpunkt des Strahlenganges gebracht. Zwischen Schicht und Spalt war ein Wollaston-Prisma eingeschaltet, welches auf dem Spalt zwei senkrecht zueinander polarisierte, sich berührende Bilder der Kristallblende entwarf. Das Licht war in dem oberen Bild vertikal, in dem unteren horizontal polarisiert. Es wurden jedesmal drei gegenüber den kristallographischen Achsen verschieden orientierte Kristallplättchen untersucht. Diese drei Kristallplättchen seien mit A, B und C bezeichnet.

---

[1]) F. Stöber, ZS. f. Kristallographie **65**, 312, 1925.

Die Kristalle *A* und *B* waren so aus dem Kristallmaterial herausgeschnitten, daß eine Fläche eine natürliche Kristallfläche war. Sodann enthielt der Kristall *A* entlang je einer Kante die Kristallachsen *b* und *c*; der Kristall *B* entlang je einer Kante die Kristallachsen *a* und *c*. Der Kristall *C* enthielt keine natürlich gewachsene Kristallfläche, er war der einzige Kristall, den man durch Spalten erhalten konnte und enthielt längs je einer Kante die Kristallachsen *a* und *b*. Brachte man dann die Kristallplättchen *A* bzw. *B* bzw. *C* normal in den Strahlengang, so durchsetzte der Lichtstrahl den Kristall parallel der Kristallachse *a* bzw. *b* bzw. *c*[1]).

Von den übrigen nur schlecht ausgebildeten Kristallflächen konnten keine Plättchen geschnitten werden; um sie jedoch ebenfalls der Untersuchung zugänglich zu machen, wurde folgender Weg beschritten: Jedes der Kristallplättchen wurde in neun verschiedenen Stellungen gegenüber dem Strahlengang untersucht. Es wurde z. B. das Kristallplättchen *A* zuerst so im Strahlengang aufgehängt, daß die Achse *b* in der Vertikalen lag.

In dieser Lage wurde es in drei verschiedenen Stellungen untersucht, einmal normal zum Lichtstrahl, sodann um je $\pm 45^0$ gegen den Lichtstrahl gekantet. Dann wurde die Aufhängung des Kristallplättchens geändert, es wurde also in seiner normalen Lage zweimal um den Lichtstrahl als Achse jedesmal um 45^0 gedreht und dann jedesmal diese drei Aufnahmen gemacht, so daß bei den letzten drei Aufnahmen die *c*-Achse in der Vertikalen lag. Ebenso wurde mit den Kristallplättchen *B* und *C* verfahren, und zwar wurden alle Aufnahmen bei Zimmertemperatur und bei -250^0 gemacht. Zur Sicherheit wurden mehrere Exemplare der Kristalle *A*, *B* und *C* untersucht.

Versuchsergebnisse. Die Kristalle *A* und *B* waren in ihrer Absorption vollkommen gleichwertig. Der Pleochroismus bestand bei beiden Kristallen darin, daß die beiden polarisierten Lichtstrahlen sehr verschieden stark absorbiert wurden. Dabei lagen aber die Bandenschwerpunkte übereinander. Es wurde jedesmal der Lichtstrahl stark absorbiert, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse lag. Der andere Lichtstrahl wurde so schwach absorbiert, daß man schon Kristalldicken von über 1,5 mm nehmen mußte, um überhaupt nachweisen zu können, daß auch dieser Lichtstrahl absorbiert wurde. Dabei wurde der eine Lichtstrahl etwa 30mal so stark absorbiert als der andere. Es erscheint daher durchaus möglich, daß diese schwache Absorption überhaupt nur

[1]) An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, dem Assistenten vom Mineralogischen Institut Berlin, Dr. Seifert, für seine Aufklärungen bezüglich der Kristallstruktur des Kaliumnitrats zu danken.

vorgetäuscht war, da das Licht ja nicht parallel, sondern konvergent auf den Kristall auftraf. Aus dieser so verschieden starken Absorption ergaben sich dann Schwierigkeiten, die Struktur bei — 250° für beide Lichtstrahlen nachzuweisen. Dies konnte nur dadurch erreicht werden, daß der Kristall erst in einer Dicke von 2,7 mm untersucht, dann auf 0,5 mm abgeschliffen und so noch einmal untersucht wurde. Es ergab sich hierbei, daß die Struktur für beide Lichtstrahlen die gleiche war und zwar dieselbe wie bei den Aufnahmen mit unpolarisiertem Licht, wie sie schon aus der Arbeit von Frl. Schaumann bekannt ist. Das Kanten des Kristalls gegen den Lichtstrahl und das Drehen um den Lichtstrahl ergaben keine anderen Resultate. Lag jedoch keine der kristallographischen Achsen in Richtung des elektrischen Vektors des Lichtstrahles, so waren für beide polarisierten Lichtstrahlen die Absorptionen relativ schwach und gleich stark. Bei — 250° ergab sich auch hier für beide die gleiche Struktur. Der Kristall *C* absorbiert beide Lichtstrahlen gleichmäßig und zwar sehr stark. Die Kristalldicke durfte daher nicht größer sein als 0,4 mm. Die Schwerpunkte der Absorptionsbanden lagen übereinander. Die Absorptionsbanden waren also auch hier nicht gegeneinander versetzt. Daran änderte sich auch dann nichts, wenn man den Kristall gegen den Lichtstrahl oder um den Lichtstrahl drehte. Bei — 250° war die Struktur für beide Lichtstrahlen auch hier dieselbe und zwar die gleiche wie mit unpolarisiertem Licht.

Diskussion der Resultate. Die Kristalle *A* und *B* zeigten einen Dichroismus, der sich in ungleicher Stärke der Absorption äußerte, dabei lagen die Schwerpunkte der Banden übereinander. Den Pleochroismus, der darin bestehen sollte, daß die Absorptionsbanden gegeneinander versetzt sind, zeigte Kaliumnitrat nicht. Der Kristall, der diese Verlagerung zeigen sollte und dessen kristallographische Orientierung Frl. Schaumann ungefähr angibt, müßte zu den Kristallen gehören, die hier mit *A* und *B* bezeichnet worden sind. Eine ungefähr gleich starke Absorption für beide Lichtstrahlen zeigten diese Kristalle nur, wenn sie sich so im Strahlengang befanden, daß keine der Kristallachsen *bc* bzw. *ac* in Richtung des elektrischen Vektors lag, dabei trat eine ganz genau gleich starke Absorption für beide Lichtstrahlen nur dann auf, wenn die Kristallachsen *bc* bzw. *ac* genau einen Winkel von 45° mit dem elektrischen Vektor bildeten. Dazwischen sind alle anderen Übergänge möglich. Und dies scheint bei der Aufnahme, die der Fig. 6 der Arbeit von Frl. Schaumann zugrunde lag, der Fall zu sein. Nur ein Plattenfehler scheint im oberen Spektrum den schwachen Wiederanstieg verschoben zu haben, so daß sich daraus ein falsches Bild ergab. Denn die Kristalle *A* und *B* wurden gerade in dieser

Stellung derart eingehend untersucht, daß es ausgeschlossen erscheint, daß dieser Befund von Frl. Schaumann reell sein dürfte, zumal er auch von Frl. Schaumann selbst nur ein einziges Mal festgestellt worden ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung decken sich damit vollkommen mit den experimentellen Befunden, die auch Krischnan und Dasgupta[1]) am Kaliumnitrat gemacht haben.

Zeigt aber Kaliumnitrat diesen Pleochroismus nicht, so entfällt ohne weiteres die zweite Frage, die das Auftreten der beiden Teilbandensysteme bei — 250° auf diesen Pleochroismus zurückführen wollte. Trotzdem wurden zur Kontrolle alle Aufnahmen auch bei — 250° wiederholt mit dem schon oben angegebenen negativen Ergebnis. Es trat in beiden übereinanderliegenden Spektren jedesmal die ganze Struktur auf und nicht, wie Frl. Schaumann angenommen hatte, in jedem nur eine der beiden Teilbandensysteme.

Kaliumnitrat besitzt noch eine zweite kurzwelligere Absorptionsbande bei 1936 Å. Diese konnte aus technischen Gründen nicht auf ihre Struktur bei — 250° untersucht werden. Weiter hatte schon Frl. Schaumann festgestellt, daß sich Kaliumnitrat bei Belichtung mit der Wasserstofflampe gelb verfärbt. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Verfärbung auf die kurzwellige Absorptionsbande zurückzuführen ist. Durch ein Essigsäurefilter geeigneter Konzentration, konnte der Wellenlängenbereich, der der kurzwelligen Absorptionsbande entsprach, aus dem primären Licht herausgefiltert werden. Ein so belichteter KNO_3-Kristall zeigte keine Verfärbung. Hieraus läßt sich schließen, daß die kurzwellige Absorptionsbande einer völligen Abtrennung des Valenzelektrons von der NO_3-Gruppe entspricht. Nach Hilsch und Pohl[2]) würde dieses Elektron zum Metallion gehen und es neutralisieren; während die langwellige Absorptionsbande einem Elektronensprung innerhalb der NO_3-Gruppe entsprechen würde.

Nitrite.

Vorbemerkung. Es wurde Na-, K-, Ba-Nitrit untersucht. Der Schwerpunkt der Absorptionsbande des Nitritions liegt bei 3560 Å. Alle Nitrite sind hygroskopisch, und zwar KNO_2 so stark, daß es nicht möglich war, aus der wässerigen Lösung Kristalle zu züchten. Alle Versuche wurden mit unpolarisiertem Licht ausgeführt, weil sich entweder gar keine, oder nur sehr kleine Kristalle herstellen ließen, so daß auf die kristallographische Orientierung der Kristallplättchen keine Rücksicht genommen werden

[1]) K. S. Krishnan u. A. C. Dasgupta, Nature **126**, 12, 1930. — [2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, zuletzt ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.

konnte. Die zur Untersuchung benutzten Ausgangsmaterialien waren Kahlbaum-Produkte „Kahlbaum zur Analyse".

Natriumnitrit.

Natriumnitrit kristallisiert rhombisch[1]). Die Absorption der $NaNO_2$-Kristalle innerhalb der Absorptionsbande ist sehr stark. Die untersuchten Kristalle hatten eine Dicke von 0,25 bis 0,35 mm.

Fig. 1 gibt einen Überblick über die Absorption des Natriumnitrits bei den drei Temperaturen, bei denen die Untersuchung vorgenommen wurde. Dabei waren bei allen drei Aufnahmen die Expositionszeiten und die sonstigen Versuchsbedingungen die gleichen. Es läßt sich eine beträchtliche Erhöhung der Durchlässigkeit innerhalb der Absorptionsbande bei tiefen Temperaturen feststellen. Weiter geht aus der Fig. 1 b, 1 c hervor,

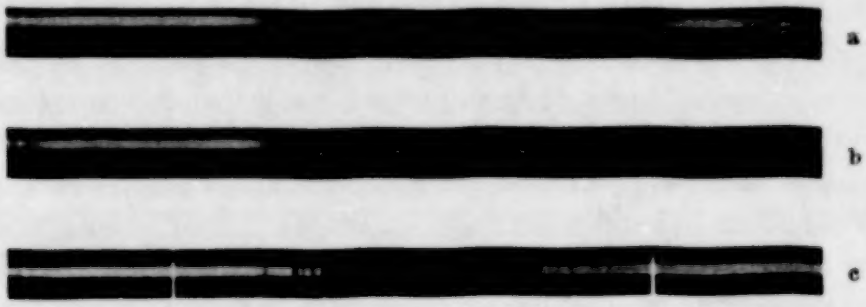


Fig. 1. Absorptionsspektrum des $NaNO_2$.
1 a) bei + 20°. 1 b) bei — 180°. 1 c) bei — 250°.

daß die Struktur bei — 180° bereits genau die gleiche ist wie bei — 250°. Trotzdem wurden alle weiteren Versuche bei — 250° ausgeführt, da bei — 180° die Durchlässigkeit noch nicht weit genug gestiegen war, so daß im mittleren Teil der Absorptionsbande die Struktur nicht zu erkennen war. Andererseits aber konnten noch dünnere Kristallplättchen nicht hergestellt werden. Die Kristalle wurden aus der wässerigen Lösung gezüchtet. Alle in dieser Arbeit wiedergegebenen Kurven sind Schwärzungskurven.

Fig. 2 stellt die Absorptionskurve für Natriumnitrit bei — 250° dar. Das Spektrum ist im Verhältnis 1 : 2,5 ausphotometriert. Die Banden sind zum Teil sehr schmal und scharf, aber auch, wo sie breiter sind, sind sie nicht verwaschen. Daher waren sie ziemlich genau auszumessen. Bei einer Fehlerabschätzung ergab sich für die errechneten Wellenlängen ein

[1]) P. Groth, Chem. Kristallographie **2**, 18.

mittlerer Fehler von $\pm$ 2,5 Å und damit waren die Frequenzdifferenzen um $\pm$ 25 cm^{-1} ungenau. Die Fig. 2 zeigt auf den ersten Augenschein eine ziemlich verworrene Struktur von 35 Einzelbanden. Im langwelligen Teil sind sie sehr scharf und fast linienhaft, im mittleren Teil werden sie bedeutend breiter, nach dem kurzwelligen Teil zu immer unschärfer. Bei eingehender Betrachtung lassen sich jedoch auch schon ohne Kenntnis der Frequenzdifferenzen gewisse Regelmäßigkeiten ablesen. Im langwelligen, sehr scharf ausgebildeten Teil der Struktur lassen sich die Einzel-

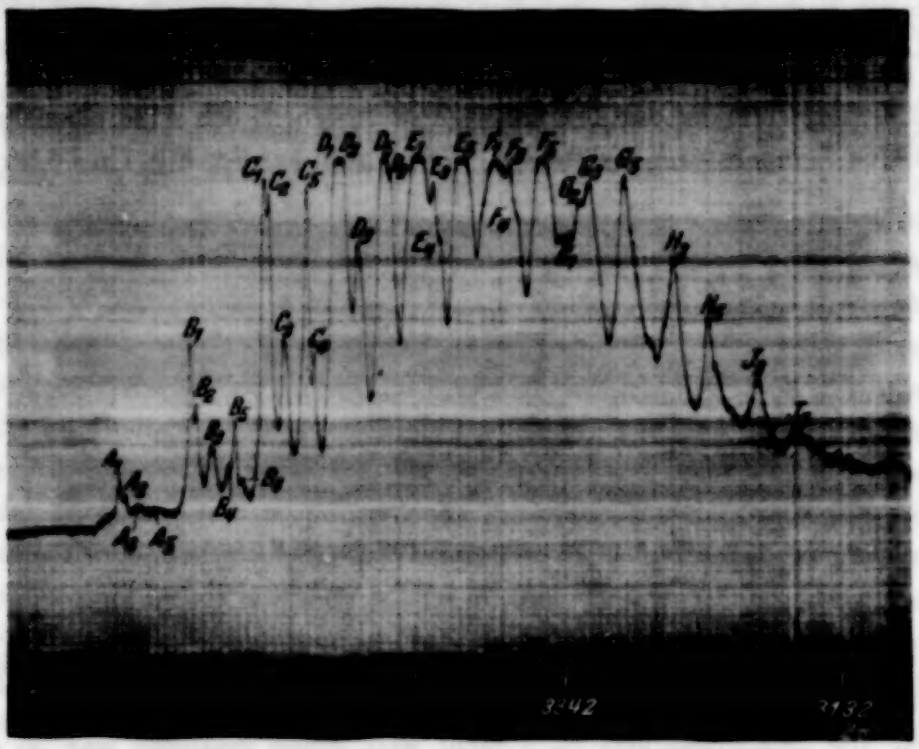


Fig. 2. $NaNO_2$ bei — 250°. (1 : 2,5.)

banden zu Gruppen zusammenfassen, die in ihrem Aufbau immer wiederkehren. Diese Gruppen, die sich nachher auch durch die ganze Struktur verfolgen lassen, seien mit *A*, *B*, *C* ... bezeichnet. Die Einzelbanden innerhalb einer jeden Gruppe seien durch Indizes 1, 2, 3 ... unterschieden. Dabei sind aber die Indizes so verwandt worden, daß man daraus sofort die Stellung der Einzelbande in der Gruppe und gegenüber den entsprechenden Banden der anderen Gruppen erkennen kann; d. h. da nicht alle Gruppen gleich gut ausgebildet sind, wurden die Banden in der Gruppe nicht einfach durchnummeriert, sondern da, wo eine Bande in der Gruppe fehlte, wurde auch der Index übersprungen.

Die Gruppe A ist noch sehr schlecht ausgebildet. Die Gruppe B enthält sechs gut ausgebildete Banden. Die Gruppe C ist am schärfsten aufgespalten, obwohl sie nur fünf Banden enthält. Die Bande 4 ist bereits wieder verschwunden und taucht erst wieder als Höcker auf dem Abstieg der Bande 3 in den Gruppen E und F auf. Verfolgt man einmal die Entwicklung der einzelnen Banden von Gruppe zu Gruppe, so ergibt sich folgendes Bild. Die Absorption steigt im ganzen zu Anfang an bis zur Gruppe D und von der Gruppe G an fällt sie wieder ab. Die Bande 2, die in A und B nur ein Mitläufer der Bande 1 ist, steigt relativ stärker an als die Bande 1, erreicht in der Gruppe D bereits die Höhe von D_1 und verschmilzt sich mit D_1 zu einer breiten Bande. D_1 besteht also eigentlich aus den beiden Banden 1 und 2, ebenso E_1 und F_1. Die Bande 3 wächst langsam an und erreicht bei F_3 die Höhe von F_1. Die Banden 5 und 6 verschmelzen sich ebenfalls zu einer einzigen breiten Bande, bei D_5, D_6 ist dieser Prozeß gerade noch deutlich zu sehen. E_5, F_5 bestehen also ursprünglich aus den Banden 5 und 6. Von der Gruppe G an, also vom Wiederabstieg, wenn man die gesamte Absorption betrachtet, treten nun ganz eigentümliche Verhältnisse auf. Die Banden 1 und 2 verschwinden vollkommen. In der Gruppe G sind sie gerade noch auf dem Anstieg zur Bande G_3 als Buckel angedeutet. In den folgenden Gruppen H und J sind sie überhaupt nicht mehr vorhanden. Die Gruppen G, H und J bestehen also überhaupt nur noch aus den Banden 3 und 5. Es ergibt sich hier also dasselbe Bild wie im Absorptionsspektrum des festen Benzols[1]): Die Intensität *der* Absorptionsbanden, die im langwelligen Teil der Absorption nur klein ist, nimmt nach dem kurzwelligen Teil stark zu, während die anderen Absorptionsbanden relativ immer schwächer werden, zum Teil ganz verschwinden. Im Ausklingen des gesamten Absorptionsbereiches sind noch einige wellenförmige Erhebungen vorhanden, denen aber möglicherweise keine reelle Bedeutung zukommt.

In der Tabelle 1 sind nun alle Banden mit ihren Wellenlängen und Frequenzen und außerdem die gegenseitigen Frequenzdifferenzen angegeben. Die Banden sind geordnet nach ihren Gruppen und Indizes. Betrachtet man einmal immer nur die Banden, die den gleichen Index haben, so sieht man, daß sie alle untereinander die gleiche Frequenzdifferenz $\delta\nu = 600\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 25$ haben. Die Banden, die den gleichen Index haben, werden zu Teilbandensystemen zusammengefaßt. Es gibt seehs solcher Teilbandensysteme. Innerhalb aller sechs Systeme ist die Frequenzdifferenz konstant,

[1]) A. Kronenberger u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **40**, 75, 1926.

Tabelle 1. Bandenstruktur von $NaNO_2$ bei $-250°$ *). λ in Å, ν in cm^{-1}.

	A		B		C		D		E		F		G		H		J
	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν
1.	3818 26 190	620	3730 26 810	590	3650 27 400	665	3563 28 065	655	3483 28 710	660	3405 29 370						
$\delta\nu$	60		35		70		155		110		85						
2.	3810 26 250	595	3725 26 845	625	3640 27 470												
$\delta\nu$	135		155		150												
3.	3790 26 385	615	3704 27 000	620	3620 27 620	600	3540 28 220	600	3469 28 820	635	3395 29 455	600	3327 30 055	600	3262 30 655	595	3200 31 250
$\delta\nu$			120						80		90						
4.			3687 27 120						3457* 28 900	645	3385* 29 545						
$\delta\nu$	215		90		190		160		195		180		250		255		250
5.	3760 26 600	610	3675 27 210	600	3595 27 810	570	3517 28 380	715	3437 29 095	620	3365 29 715	585	3300 30 300	610	3235 30 910	590	3175 31 500
$\delta\nu$			70		100		130										
6.			3666 27 280	630	3582 27 910	600	3508 28 510										

*) Unsicher.

man kann dafür auch sagen, die Gruppenabstände sind äquidistant. Damit ergibt sich für alle sechs Systeme eine Kernschwingungsfrequenz von $600\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 25$.

Die Abstände der Banden innerhalb einer Gruppe sind untereinander ganz verschieden. Verfolgt man diese Abstände aber zu gleicher Zeit innerhalb der anderen Gruppen, so ergibt sich auch hier eine Symmetrie: Die Teilbandensysteme haben gegeneinander einen ganz bestimmten Abstand, freilich nicht alle untereinander den gleichen. Und zwar beträgt dieser Abstand $\delta\nu$ für die einzelnen Systeme

$$50 \text{ bzw. } 150, \text{ bzw. } 100, \text{ bzw. } 100, \text{ bzw. } 100\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 25.$$

Das Auftreten dieser komplizierten Struktur, speziell die Bedeutung der Abstände der Teilbandensysteme, konnte durch diese Arbeit nicht weiter geklärt werden. Der mittlere Fehler der Ausmessung beträgt, wie schon oben angegeben, $\pm 25\ \mathrm{cm}^{-1}$. Trotzdem sind in einigen Fällen die Abweichungen von den hier angegebenen Frequenzdifferenzen, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, bedeutend größer. Diese Abweichungen aber finden ihre Erklärung darin, daß durch das Zusammenwachsen je zweier Absorptionsbanden sich der Schwerpunkt verschoben hat, z. B. D_1, E_1, F_1, die eigentlich aus den Banden 1, 2 bestehen.

Um nachzuweisen, daß die breiten Banden eigentlich aus je zwei Banden bestehen, die nur infolge zu starker Absorption ineinander übergegangen sind, wurde versucht, dünnere Schichten zu untersuchen. Dünnere Kristalle ließen sich, wie schon oben gesagt, mit den vorhandenen Mitteln nicht herstellen. Deshalb wurden andere Wege beschritten. Natriumnitrit wurde geschmolzen und diese Schmelze zwischen zwei planparallelen Quarzplatten kapillar eingesaugt. Diese Schichten wurden beim Erstarren milchig trübe. Die Struktur, die diese trüben Schichten zeigten, war prinzipiell die gleiche wie die der Kristalle, doch war alles derartig verschwommen, daß sich eine Auswertung dieser Aufnahmen nicht lohnte, speziell deswegen, weil gerade in dem interessanten Teil von der Gruppe D ab alles vollkommen verwaschen war. Die Verschwommenheit der Struktur läßt sich dadurch erklären, daß beim Erstarren der Schmelze die Schicht zerriß und dadurch primäres Licht in den Spektrographen gelangte.

Zweitens wurde eine gesättigte Lösung von Natriumnitrit zwischen den Quarzplatten eingesaugt. Die Schicht war nach dem Erstarren glasklar, sie zeigte aber nur eine kontinuierliche Absorptionsbande, ohne jede Struktur. Gerade dieser Weg aber führte bei Kaliumnitrit zum Erfolg. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß eine wässerige Lösung von Natrium-

nitrit als *Lösung* erstarrt, während sich beim Erstarren einer wässerigen Kaliumnitritlösung Kristalle bilden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieses so verschiedene Verhalten der beiden Nitrite mit ihrer sehr verschieden starken Hygroskopie zusammenhängt.

Es war also aus technischen Gründen nicht möglich, die oben gegebene Strukturanalyse experimentell zu bestätigen.

Kaliumnitrit.

Technik der Versuche. Kaliumnitrit ist so stark hygroskopisch, daß sich aus der wässerigen Lösung keine Kristalle züchten ließen. Deshalb wurden kapillare Schichten untersucht, die durch Einsaugen der Schmelze zwischen Quarzplatten hergestellt wurden. Die mit einer Feder zusammengepreßten Quarzplatten wurden vorgewärmt und dann etwa 10 Minuten lang mit ihrem unteren Teil in die Schmelze gehalten. Diese Schichten waren wasserfrei, aber nach dem Erstarren etwas trübe. Bei tiefen Temperaturen zeigten sie in der Absorptionsbande Struktur. Später wurden dann aber die Versuche durchweg an Schichten vorgenommen, die dadurch hergestellt wurden, daß eine stark konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit zwischen zwei Quarzplatten gepreßt wurde. Diese kapillare Schicht erstarrte glasklar, die Spektren zeigten sehr scharfe Struktur. Die Struktur war genau die gleiche wie bei den Schichten, die aus der Schmelze gewonnen waren. Die Fehlerabschätzung ergab für die Wellenlängen einen mittleren Fehler von ± 5 Å und damit waren die Frequenzdifferenzen um etwa $\pm 50\ \mathrm{cm^{-1}}$ ungenau.

Resultate. Fig. 3 zeigt eine Gegenüberstellung der Absorption des Kaliumnitrits bei den drei Temperaturen $+20$, -180, -250^0. Die Expositionszeiten waren bei allen drei Aufnahmen die gleichen. 3a zeigt die

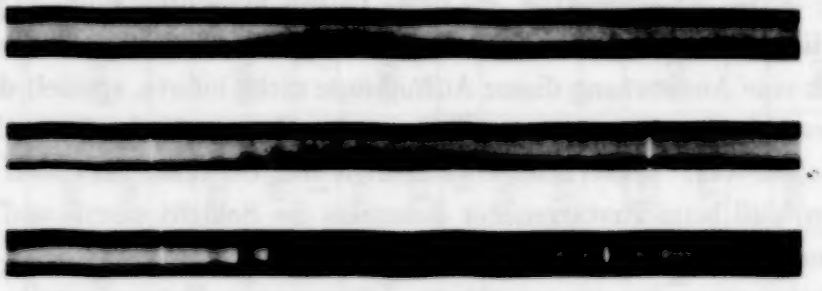


Fig. 3. Absorptionsspektrum des KNO_2.
3a) bei $+20^0$. 3b) bei -180^0. 3c) bei -250^0.

Absorption einer erstarrten Schmelze bei $+20^0$; bei dieser Temperatur tritt keine Struktur auf. 3b und 3c zeigt die Absorption einer kristallin

erstarrten Lösung bei — 180 bzw. — 250°. Im Gegensatz zu Natriumnitrit ist bei Kaliumnitrit die Struktur für — 180° eine andere als bei — 250°. Wie man aus der Fig. 3b, 3c sieht, besteht die Struktur bei — 180° aus acht äquidistanten Banden, jede dieser Banden löst sich beim Heruntergehen mit der Temperatur auf — 250° weiter auf und zwar in vier Teilbanden. Beim KNO_2 läßt sich also das Auftreten der vier Teilbandensysteme genau verfolgen, während diese Entwicklung und das Entstehen der Teilbanden beim $NaNO_2$ nicht zu verfolgen war, da bereits bei — 180° alle sechs Teilbanden vorhanden waren. Durch die Untersuchungen an KNO_2 wird also nachträglich bestätigt, daß die Aufteilung der Struktur des $NaNO_2$ in Gruppen und Teilbandensysteme durchaus berechtigt war.

Fig. 4. KNO_2 bei — 180° (1 : 1).

Tabelle 2.

Bandenstruktur von KNO_2 bei — 180°.

Teilbanden	λ in Å / ν in cm⁻¹	δν	Teilbanden	λ in Å / ν in cm⁻¹	δν
A	3920 / 25 500		E	3580 / 27 930	
		600			560
B	3825 / 26 100		F	3510 / 28 490	
		630			580
C	3740 / 26 730		G	3440 / 29 070	
		570			570
D	3663 / 27 300		H	3380 / 29 640	
		630			

Fig. 4 ist eine Photometerkurve, das Spektrum wurde im Verhältnis 1 : 1 ausphotometriert, welche die Absorptionskurve für KNO_2 bei -180^0 zeigt. In der Tabelle 2 sind die Wellenlängen und Frequenzen der Absorptionsbanden und ihre zugehörigen Frequenzdifferenzen angegeben. Diese Frequenzdifferenzen $\delta\nu$ sind innerhalb der Fehlergrenze konstant. Für die Temperatur der flüssigen Luft ergibt sich daher durch Mittelbildung eine Kernschwingungsfrequenz von $600\,cm^{-1} \pm 50$.

Fig. 5 gibt die Absorptionskurve von KNO_2 bei -250^0 wieder. Das Absorptionsspektrum ist hierbei im Verhältnis 1 : 2,5 ausphotometriert

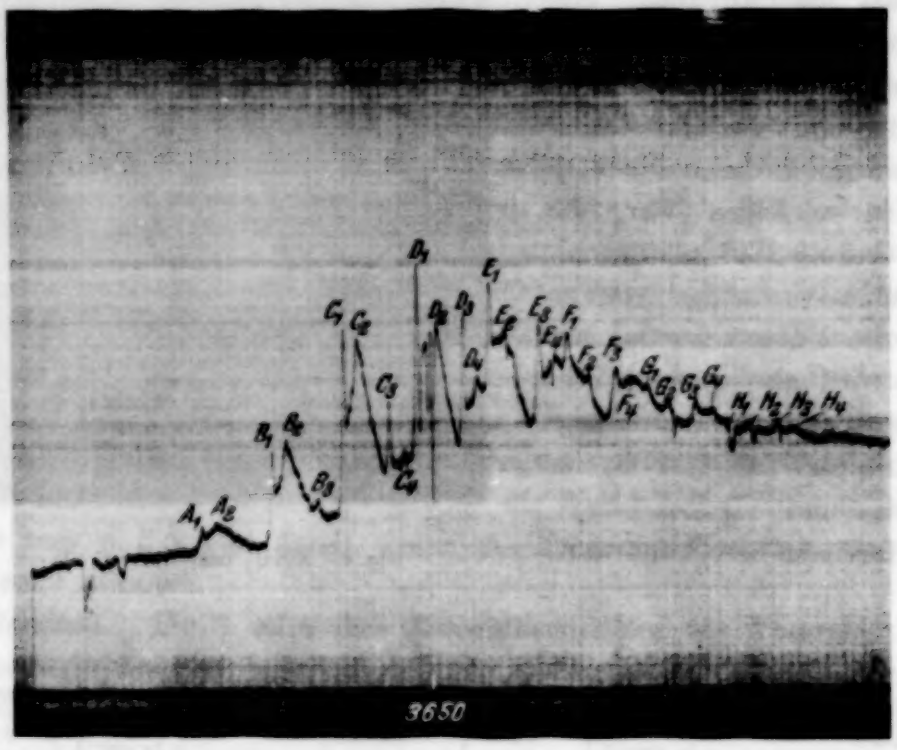


Fig. 5. KNO_2 bei -250^0 (1 : 2,5).

worden. Ein Vergleich der Fig. 4 und 5 ergibt ohne weiteres, daß die breiten Banden, die bei -180^0 auftraten und mit *A*, *B*, *C* ... bezeichnet worden sind, bei -250^0 weiter in Teilbanden aufgespalten werden. Die Teilbanden von Fig. 5 wurden je nach ihrer Zuordnung zu den breiten Banden der Fig. 4 mit den gleichen Buchstaben bezeichnet und durch Indizes voneinander unterschieden. Man ist hier also ohne weiteres berechtigt, die einzelnen Teilbanden zu Gruppen zusammenzufassen. Dabei ist die Struktur bedeutend einfacher aufzuteilen als beim $NaNO_2$. Die ersten beiden Gruppen *A* und *B* sind noch nicht voll entwickelt, die übrigen Gruppen *C* bis *H* aber enthalten alle vier Teilbanden.

Tabelle 3.

Bandenstruktur von KNO_2 bei -250^0. λ in Å, ν in cm^{-1}.

	A		B		C		D		E		F		G		H	
	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	$\delta\nu$	λ ν	
1.	3935 25 400	650	3840 26 050	600	3750 26 650	650	3663 27 300	600	3585 27 900	650	3500 28 550	650	3425 29 200	550	3360 29 750	
$\delta\nu$	200		150		150		100		150		150		100		150	150
2.	3905 25 600	600	3815 26 200	600	3730 26 800	600	3650 27 400	650	3565 28 050	650	3485 28 700	600	3410 29 300	600	3340 29 900	
$\delta\nu$			300		300		300		250		200		250		250	250
3.			3775 26 500	600	3690 27 100	600	3615 27 700	600	3535 28 300	600	3460 28 900	650	3385 29 550	600	3315 30 150	
$\delta\nu$					100		100		100		100		50		100	100
4.					3675 27 200	600	3695 27 800	600	3520 28 400	600	3445 29 000	600	3375 29 600	650	3305 30 250	

In der Tabelle 3 sind alle Teilbanden mit ihren Wellenlängen und Frequenzen angegeben. Sie sind geordnet nach Gruppen und Indizes. Es ergeben sich dabei vier Teilbandensysteme. Innerhalb eines jeden dieser Systeme sind die Teilbanden äquidistant. Alle vier Teilbandensysteme ergeben die gleiche Kernschwingungsfrequenz von 600 $cm^{-1} \pm 50$, also dieselbe Kernschwingungsfrequenz, die sich schon aus den Aufnahmen bei -180^0 ergab. Auch bei KNO_2, ebenso wie bei $NaNO_2$, haben die Teilbandensysteme gegeneinander einen innerhalb der Fehlergrenze genau definierten Abstand. Der gegenseitige Abstand $\delta\nu$ für die Systeme beträgt:

1,2 150 $cm^{-1} \pm 50$,
2,3 250 $cm^{-1} \pm 50$,
3,4 100 $cm^{-1} \pm 50$.

Die Bedeutung dieser Abstände konnte durch diese Arbeit nicht geklärt werden.

Bariumnitrit.

Bariumnitrit kristallisiert hexagonal[1]); die Kristalle wurden aus der wässerigen Lösung gezüchtet. Die Absorption war noch für die dünnsten Kristalle sehr stark; die Durchlässigkeit wurde auch bei tiefen Temperaturen nicht wesentlich größer. Die Untersuchungen wurden bei -180 und -250^0 durchgeführt, jedoch zeigte sich hierbei keinerlei Andeutung von Struktur.

Diskussion der Ergebnisse an den Nitriten.

An Natrium- und Kaliumnitrit tritt also bei -180 und bei -250^0 eine Kernschwingungsfrequenz von 600 $cm^{-1} \pm 50$ auf. An KNO_2 traten bei -250^0 vier Teilbandensysteme, an $NaNO_2$ sechs Teilbandensysteme auf. Die Existenz dieser Teilbandensysteme ist durch die Untersuchungen speziell an KNO_2 gesichert. Frl. Schaumann fand bereits zwei Teilbandensysteme am KNO_3. Sie glaubte, das Auftreten dieser beiden Systeme auf den Pleochroismus des Kaliumnitrats zurückführen zu können. Diese Annahme ließ sich jedoch, wie schon die obigen Untersuchungen am Kaliumnitrat zeigten, nicht bestätigen. Die Untersuchungen an Nitriten ergaben nun über das Auftreten der Teilbandensysteme folgendes: Das Auftreten einer verschiedenen Anzahl von Teilbandensystemen und ihr Auftreten bei verschieden tiefen Temperaturen muß sicherlich auf den Einfluß des Kations zurückgeführt werden, jedenfalls kann man vorläufig nicht derart sekundäre Eigenschaften wie den Pleochroismus der Kristalle dafür verantwortlich machen.

[1]) P. Groth, Chem. Kristallographie **2**, 18.

Schwefelkohlenstoff.

Vorbemerkung. Die Flüssigkeit wurde zwischen zwei planparallelen Quarzplatten kapillar eingesaugt. Beim Erstarren war diese Schicht glasklar und durchsichtig. Dabei wurden zwei verschiedene Schichtdicken untersucht. Vorversuche ergaben nämlich, daß für dickere Schichten die Struktur noch weiter nach dem sichtbaren Spektralgebiet hin verfolgt werden konnte. Für diese dickeren Schichten war die Absorption allerdings so stark, daß in der eigentlichen Absorptionsbande keine Struktur mehr zu erkennen

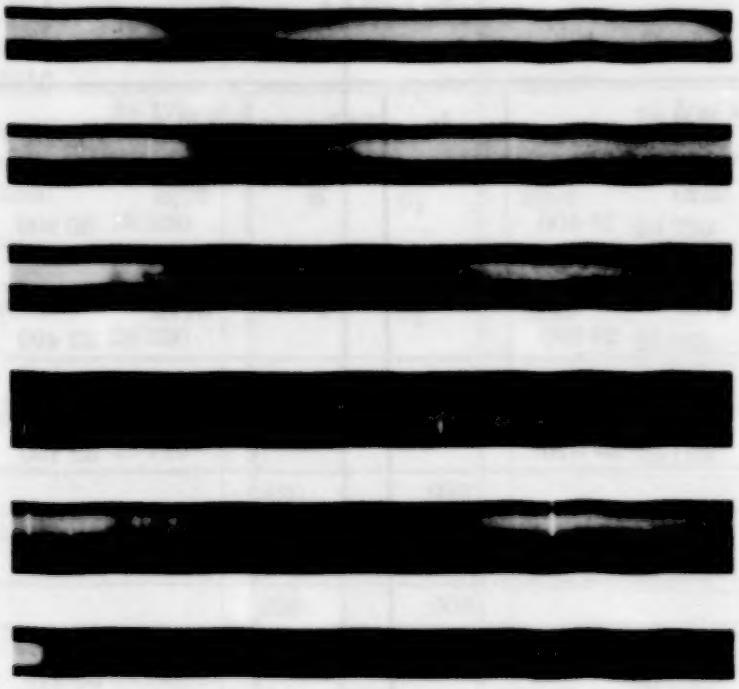


Fig. 6. Absorptionsspektrum des CS_2.
6a) CS_2 flüssig bei + 20°
6b) CS_2 fest " — 180° } zwei verschiedene Schichtdicken
6c) CS_2 " " — 180° }
6d) CS_2 " " — 250° } dasselbe
6e) CS_2 " " — 250° }
6f) CS_2 Dampfabsorptionsspektrum bei + 20°.

war. Diese dickeren Schichten wurden dadurch hergestellt, daß man zwischen die planparallelen Quarzplatten einen schmalen Blechstreifen von 0,35 mm Dicke einschob. So erhielt man dann eine keilförmige Schicht [vgl. Abb. Kronenberger[1])]. Die Versuche ergaben für — 180° und für — 250° eine verschiedene Struktur.

Fig. 6 gibt eine Zusammenstellung des Absorptionsspektrums des CS_2 für die verschiedenen Temperaturen und Aggregatzustände. CS_2 als Flüssigkeit zeigt eine kontinuierliche Absorptionsbande, deren Schwerpunkt

[1]) Siehe Fußnote Seite 519.

etwa bei 3200 Å liegt. Die wichtigsten Spektren sind ausphotometriert worden, und zwar stellen Fig. 7, 8, 9 Photogramme im Verhältnis 1 : 1 dar. Dabei entspricht Fig. 7 der Fig. 6b, die Fig. 8 der Fig. 6e und Fig. 9 der Fig. 6d.

Ergebnisse. Fig. 7 gibt die Struktur bei — 180° wieder. Durch dickere Schichten konnten noch drei weitere Banden A, B, C festgestellt werden. Tabelle 4 gibt die Lage der Banden und ihre gegenseitigen Abstände δ_ν wieder.

Tabelle 4.
Bandenstruktur von CS_2 bei — 180°.

Teilbanden	λ in Å / ν in cm⁻¹	$\delta\nu$	Teilbanden	λ in Å / ν in cm⁻¹	δ_ν
A	3520 / 28 400		E	3235 / 30 900	
		620			590
B	3445 / 29 020		F	3175 / 31 490	
		600			610
C*	/ 29 620		G	3115 / 32 100	
		580			580
D	3300 / 30 300		H	3060 / 32 680	
		600			590
			J	3006 / 33 270	

*) Unsicher.

Durch Mittelbildung ergibt sich hieraus eine Kernschwingungsfrequenz von 600 $cm^{-1} \pm 50$.

Bei der Temperatur von — 250° war die Struktur teilweise weiter aufgespalten, aber nur die Banden *A*, *B*, *C* und *D*. Nach dem kurzwelligen Teil der Absorptionsbande hin waren die alten breiten Banden erhalten geblieben. Es zeigt sich noch auf dem Anstieg der Absorptionsbande *F* und *G* als Andeutung dieser Feinstruktur ein kleiner Höcker, ebenso auf dem Abstieg der Absorptionsbande *H*, doch konnten diese nicht genauer ausgemessen werden; sie sind daher in der Tabelle nicht berücksichtigt. Fig. 8 und 9 stellen die Absorption des CS_2 bei — 250° dar. Fig. 8 gibt die Feinstruktur der Banden *A*, *B*, *C* wieder. In dem Hauptteil der Absorptionsbande fehlt die Struktur. Dort ist, wie schon oben gesagt, die Absorption

zu stark. Fig. 9 stellt die Absorptionskurve der dünneren Schicht dar. Da gerade noch C_2, C_3 auf dieser Aufnahme zu sehen ist, kann man gut den gesamten Verlauf der Struktur verfolgen.

In der Tabelle 5 sind die Angaben der Wellenlängen und Frequenzen und die gegenseitigen Frequenzabstände der Absorptionsbanden zusammengefaßt.

Tabelle 5.

Bandenstruktur von CS_2 bei $-250°$.

Teilbanden	λ in Å / ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	Teilbanden	λ in Å / ν in cm^{-1}	$\delta\nu$
A_1	3550 / 28 170		C_1	3390 / 29 500	
		160			220
A_2	3530 / 28 330		C_2	3365 / 29 720	
		200			180
A_3	3505 / 28 530		C_3	3340 / 29 940	
		240			180
B_1	3475 / 28 770		D_1	3320 / 30 120	
		220			180
B_2	3445 / 29 050		D_2	3300 / 30 300	
		220			230
B_3	3420 / 29 270		D_3	3275 / 30 530	
		230			286
E_1*)	3245 / 30 816				
E	3235 / 30 900		H	3060 / 32 680	
		590			590
F	3175 / 31 490		J	3006 / 33 270	
		610			630
G	3115 / 32 100		K	2952 / 33 900	
		580			

*) Unsicher.

Fig. 7. CS_2 bei -180^0.

Die Banden der Feinstruktur haben im Mittel einen gegenseitigen Abstand $\delta\nu$ von $200\ cm^{-1} \pm 50$; jede Bande ist dabei in drei Teilbanden aufgespalten. Die Feinstruktur ist aber nur in den ersten vier Banden *A* bis *D* ausgebildet, während die übrigen Banden *E* bis *K* die gleichen geblieben sind, wie bei den Aufnahmen bei -180^0. Daher war es nicht möglich, einen Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des CS_2-Dampfes anzustellen. Außerdem liegt eine endgültige Strukturanalyse des Absorptionsspektrums des CS_2-Dampfes noch nicht vor, eine solche ist von Victor Henri in seiner Arbeit über die „Experimentellen Grundlagen der Prädissoziation der Moleküle“[1]) angekündigt.

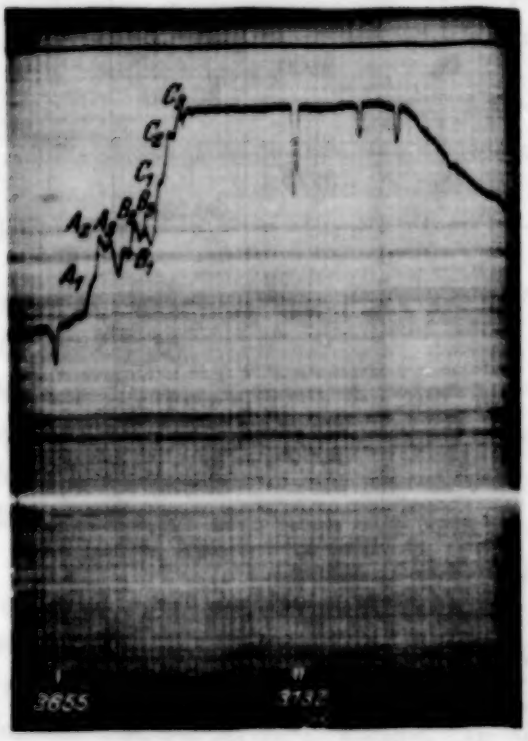


Fig. 8. CS_2 bei -250^0 C.

Fig. 9. CS_2 bei -250^0 C.

[1]) V. Henri, „Leipziger Vorträge“, S. 139.

Von CS_2 ist eine Raman-Linie der Verschiebung $\delta\nu = 655\,cm^{-1}$ bekannt[1]), die sehr wohl im angeregten Zustande einer Kernschwingungsfrequenz von $600\,cm^{-1}$ entsprechen könnte.

Kaliummonochromat.

Von Kaliummonochromat wurden aufgedämpfte Schichten untersucht, wie sie schon von Frl. Schaumann benutzt wurden. Die Absorption der kurzwelligen Absorptionsbande bei etwa λ 2700 war nur sehr schwach, der Wiederanstieg des Spektrums nach dem kurzwelligen Teil zu hob sich fast gar nicht gegenüber der Absorption ab. Die Untersuchungen wurden bei -180 und -250^0 durchgeführt, dabei zeigte sich auch nicht einmal eine Andeutung von Struktur.

Zusammenfassung.

KNO_3 wurde auf seinen Pleochroismus, in Abhängigkeit von den Kristallachsen, hin untersucht. Der Pleochroismus bestand in einer ungleich starken Absorption der beiden polarisierten Lichtstrahlen. Eine gegenseitige Verlagerung der Absorptionsbanden wurde nicht festgestellt, wie auch immer das untersuchte Kristallplättchen kristallographisch orientiert war. Damit läßt sich das Auftreten der Teilbandensysteme im Absorptionsspektrum des KNO_3 nicht auf seinen Pleochroismus zurückführen.

Die Absorptionsspektren der Nitrite von Na, K und Ba wurden im kristallinen Zustand, des CS_2 im dampfförmigen, flüssigen und festen Zustand, bei Zimmertemperatur, bei -180 und bei -250^0 im Spektralgebiet zwischen λ 4400 und 2400 photographiert. Die bei Zimmertemperatur kontinuierlichen Absorptionsbanden lösten sich bei -180^0 bei KNO_2 und CS_2 in eine größere Anzahl von Einzelbanden auf, die für beide einen gegenseitigen Abstand von $600\,cm^{-1} \pm 50$ hatten. Bei -250^0 lösten sich diese Einzelbanden noch weiter auf und zwar in vier bzw. drei Teilbanden, die aber zu Teilbandensystemen zusammengefaßt werden konnten, so daß sich auch bei dieser Temperatur innerhalb eines jeden Teilbandensystems eine Kernschwingungsfrequenz von $600\,cm^{-1}$ ergab. $NaNO_2$ zeigt bereits bei -180^0 diese Feinstruktur, es traten hier sechs Teilbandensysteme auf und es ergab sich auch hier eine Kernschwingungsfrequenz von $600\,cm^{-1}$. Es ließ sich also die Entwicklung der Feinstruktur aus den breiten Einzelbanden nicht verfolgen. Vielleicht ist es möglich, auch hier die breiten

[1]) D. M. Dennison, Phys. Rev. **38**, 2077, 1931.

Einzelbanden von einem Abstand von 600 cm^{-1} direkt zu erhalten, wenn man die Untersuchungen auf Zwischentemperaturen zwischen + 20 und — 180° erstreckt.

Eine theoretische Deutung der Abstände der Teilbandensysteme gegeneinander ist vorläufig noch nicht möglich, doch ist es sicher, daß auch ihnen eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt.

Von Na- und KNO_2 ist im unerregten Zustande eine Raman-Linie der Verschiebung $\delta\nu = 588\ cm^{-1}$ bzw. 596 cm^{-1} bekannt, doch ist es unwahrscheinlich, daß diese im angeregten Zustande einer Kernschwingungsfrequenz von 600 cm^{-1} entspricht.

Das Bariumnitritspektrum zeigte selbst bei — 250° keine Struktur.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Peter Pringsheim für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung, für seine stete Hilfsbereitschaft und rege Anteilnahme an dem Verlauf der Arbeit danken.

Den flüssigen Wasserstoff stellte mir das Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung. Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner danke ich bestens dafür.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.)

Die Fluoreszenzausbeute des *L*-Gebiets.

Von **H. Lay** in Freiburg i. Br.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934.)

Nach der von G. von Hevesy und E. Alexander bereits benutzten Methode wird die Fluoreszenzausbeute für zahlreiche Elemente im *L*-Gebiet, sowie für einige im *K*-Gebiet und für das Uran im *M*-Gebiet gemessen. Es wird die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der anregenden Strahlung untersucht. Die Photoempfindlichkeit des Laue-Films im Bereich von 0,5 bis 6,0 Å wurde ermittelt, um die Fluoreszenzausbeute aus den Versuchsdaten berechnen zu können.

Einleitung. Im Zusammenhang mit der Erscheinung der Stöße zweiter Art hat Rosseland[1]) auf die Möglichkeit hingewiesen, daß angeregte Atome bei der Reorganisation ihre überschüssige Energie nicht nur in Form von Röntgenquanten abgeben, sondern auch Photoelektronen emittieren können. Der Nachweis dieser Erscheinung ist zuerst Auger[2]) gelungen, der gezeigt hat, daß Atome gleichzeitig außer den gewöhnlichen Photoelektronen noch weitere Elektronen aussenden können (Auger-Effekt). Je größer die Zahl der letzteren, der sogenannten Photoelektronen zweiter Art ist, um so kleiner wird die Fluoreszenzausbeute sein, unter welcher wir das Verhältnis der Zahl der emittierten Strahlungsquanten und der angeregten Atome verstehen.

Die Fluoreszenzausbeute ist eine sehr wichtige Größe, denn neben der Absorption, welche eine Strahlung erleidet, bestimmt sie die Intensität der emittierten Röntgenstrahlung, welche ja gegeben ist durch das Produkt aus absorbierter Energie und Fluoreszenzausbeute.

Es gibt zwei Wege, um die Fluoreszenzausbeute zu ermitteln. Man kann erstens, wie es Auger tat[3]), die Zahl der Photoelektronen zweiter Art feststellen. Diese Methode führt zur Kenntnis von $1 - U$, wo U die Fluoreszenzausbeute bedeutet. Der zweite Weg besteht im Vergleich der Intensität der anregenden und angeregten Strahlung. Der erstgenannte Weg wurde beschritten bei der Untersuchung von Gasen[4]), während zur Untersuchung von

[1]) S. Rosseland, ZS. f. Phys. **14**, 173, 1923. — [2]) P. Auger, C. R. **180**, 65, 1925; Journ. de phys. et le Radium **6**, 205, 1925. — [3]) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 183, 1926. — [4]) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 183, 1926; G. L. Locher, Phys. Rev. **40**, 484, 1932.

festen Körpern praktisch nur die letztgenannte Methode in Betracht kommt. Sie wurde von einer Reihe von Forschern[1]) angewendet, welche ihre Aufmerksamkeit fast ausschließlich dem K-Gebiet zugewendet haben. Der Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung bildet die Ermittlung der Fluoreszenzausbeute im L-Gebiet. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen, bei denen die Intensitäten stets mit Ionisationsmessungen ermittelt worden sind, wurde in der vorliegenden Arbeit eine photographische Methode angewandt, welche von G. v. Hevesy und E. Alexander[2]) angegeben wurde. Die Methode ähnelt der von A. H. Compton[3]) benutzten Ionisationsmethode. Ein näherer Vergleich dieser Methoden wird demnächst durch E. Alexander erfolgen.

Wir geben zunächst die Beschreibung der Methode, welche zur Untersuchung einer großen Anzahl von Elementen zwischen Zirkon und Uran, sowie mehrerer Elemente im K-Gebiet Anwendung gefunden hat.

Meßmethode. Die Untersuchung wurde mit einem Bragg-Spektrographen nach Siegbahnscher Ausführung durchgeführt. Die Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Aus der Röntgenröhre R[4]) treten die Röntgenstrahlen durch den Röhrenspalt S_1 in den Vakuum-Spektrographen ein, wo sie nach dem Durchgang durch eine etwa 4 mm breite Blende B_1 auf den für die anregende Wellenlänge in Reflexionsstellung befindlichen Kristall auftreffen. Das monochromatische Strahlenbündel passiert dann noch die Blende B_2, und gelangt durch S_2 in einen 3,8 cm breiten Messingzylinder der Kamera C, in deren Mitte sich der Fluoreszenzstrahler St befindet. Der Strahler ist so justiert, daß die Röntgenstrahlen senkrecht auf die Strahleroberfläche auftreffen. Von dem ungefähr 2,3 cm hohen Strahlenbündel fällt sein mittlerer Teil auf den 1,45 cm langen Strahler, während oberes und unteres Ende des Strahlenbündels bei S_3 wieder aus der Kamera herauskommen. Die beiden Blenden B_1 und B_2 sind in einen Bleimantel M eingeschnitten, der den Kristall vollkommen umgibt.

---

[1]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **19**, 333, 1923; W. Bothe, Phys. ZS. **26**, 410, 1925; L. Balderstone, Phys. Rev. **27**, 695, 1926; M. J. Harms, Ann. d. Phys. **82**, 87, 1926; L. H. Martin, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 420, 1927; A. H. Compton, Phil. Mag. (7) **8**, 961, 1929; Martin Haas, Ann. d. Phys. **16**, 473, 1933; Donald K. Berkey, Phys. Rev. **45**, 437, 1934; R. J. Stephenson, ebenda **43**, 527, 1933; W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. **12**, 71, 1932; G. E. M. Jauncey u. O. K. De Foe, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 520, 1925. — [2]) G. v. Hevesy u. E. Alexander, Naturwissensch. **19**, 825, 1931. — [3]) A. H. Compton, l. c. — [4]) E. Alexander u. A. Fässler, ZS. f. Phys. **68**, 260, 1931.

In der Höhe des Strahlers ist die Kamera zu etwas mehr als einem Viertel ihres Umfanges an der der Strahleroberfläche zugewandten Seite aufgeschlitzt. Um diesen Schlitz, der von dem Eintrittsspalt S_2 nur durch einen schmalen Steg (1 mm breit) getrennt ist, wird der Film F_s gelegt, der zur Messung der auf dem Strahler erregten Fluoreszenzstrahlung dient. Der Film wird von einem die Kamera umspannenden elastischen Blechstreifen an diese angeschmiegt, der den Film zugleich vor von außen kommenden zerstreuten Röntgenstrahlen schützt.

Der Reflexionskristall befindet sich in der Mitte des Spektrographen in etwa 17 cm Entfernung vom Spalt S_1. Die Kamera steht am Rand des Spektrographen in einem Abstand von 14 cm vom Kristall. Der Durchmesser des Bleimantels M beträgt etwa 13 cm. Es wurde oben bereits erwähnt, daß der Kameradurchmesser 8,8 cm beträgt, so daß der um den Kameraschlitz gelegte Film 1,9 cm vom Strahler entfernt ist.

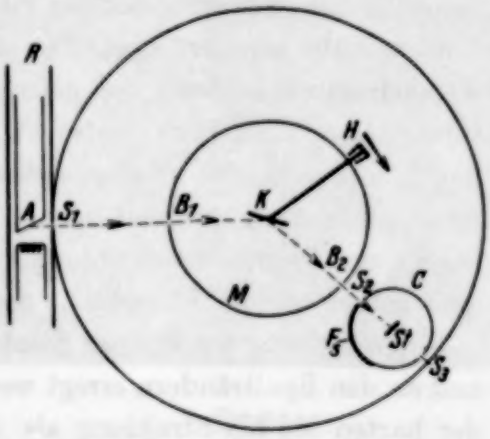


Fig. 1.
Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Erhebliche Schwierigkeiten bot die Messung der Intensität der Primärstrahlung. Sie ist um drei bis vier Zehnerpotenzen größer als die Intensität der Sekundärstrahlung. Es war also die Aufgabe gestellt, die Primärstrahlung durch eine Schwächungsmethode soweit zu schwächen, daß die Schwärzung auf dem Primärfilm (= Film, welcher zur Messung der Anregungsstrahlung dient) von derselben Größenordnung wurde wie die auf dem Sekundärfilm (= Film, auf welchen die Fluoreszenzstrahlung auftrifft).

Als geeignete Schwächungsmethode erwies sich die Schwächung durch Rotierenlassen des Films, der jedesmal dann belichtet wird, wenn er in den Strahlengang tritt. Die Fig. 1 zeigt die Anordnung. Der Filmhalter H ist an einem Hebel befestigt, dessen Drehachse in der Mitte des Spektrographendeckels liegt und sich über dem Reflexionskristall befindet. Die Drehachse ragt außen aus dem Deckel heraus und trägt eine Rolle, die durch einen Riemen mit einem gleichmäßig rotierenden Grammophonmotor gekoppelt ist. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde durch einen Umdrehungszähler kontrolliert.

Der Filmhalter rotiert um den Reflexionskristall als Mittelpunkt, entlang dem im Spektrographen aufgestellten Bleimantel M. Zweimal tritt der

Filmhalter während einer Umdrehung in den Strahlengang von Röntgenstrahlen. Einmal, wenn er vor der Kamera vorbeizieht und ein zweites Mal zwischen Röhrenspalt S_1 und der Blende B_1. Nur im ersteren Fall kann eine Belichtung des Films stattfinden, denn die Rückseite des Films ist durch eine 2 mm dicke Bleifolie geschützt, welche nach vorn zu auf beiden Seiten umgebogen ist und so auch einen seitlichen Schutz für den Film bildet. Der besondere Vorteil der eben beschriebenen Schwächungsmethode ist der, daß jeder beliebig hohe Schwächungsgrad erreicht werden kann und dieser sich genau ermitteln läßt. Es ist nämlich möglich, bei fortdauernder Sekundärexposition die Belichtung des Primärfilms auf längere Zeit zu unterbrechen, dadurch, daß der Filmhalter an einer geschützten Stelle seiner Umlaufsbahn arretiert wird. Lassen wir den Primärfilm während der ganzen Versuchsdauer rotieren, so gelangt noch der 61,1 Teil der Anregungsintensität auf den Film, wobei 61,1 den Umfang des Kreises bedeutet, den der Film beschreibt. Dafür, daß der Filmhalter des Primärfilms während einer Umdrehung zweimal in den Strahlengang tritt und dadurch die Anregung der Fluoreszenzstrahlung kurze Zeiträume unterbrochen wird, muß eine entsprechende Korrektion angebracht werden.

Zum Schutz vor weicher Strahlung, welche am Kristall, Kristallhalter, und an den Spalträndern erregt werden konnte, wurde bei der Verwendung der harten Mo $K\alpha$-Strahlung als Anregungsstrahlung vor den Primärfilm eine 100 μ dicke Al-Folie gebracht. Eine Folie gleicher Dicke wurde dann auch als Ausgleich über den Kameraspalt S_2 gelegt.

Als Strahler wurden hauptsächlich die reinen Elemente verwendet und wo diese nicht zur Verfügung standen, deren Oxyde, Carbonate ($BaCO_3$) oder Fluoride (CaF_2). Pulverige Substanzen wurden zu Pastillen gepreßt. Die Strahler waren 1,45 cm lang, 0,8 cm breit und etwa 1 mm dick.

Auf die Entwicklung der Filme mußte äußerste Sorgfalt verwendet werden, da die Entwicklungsbedingungen auf die Schwärzungskurve eines Films von erheblichem Einfluß sind.

Nach beendigter Aufnahme wurden die Filme sofort entwickelt und zwar Primär- und Sekundärfilm gleichzeitig miteinander im gleichen Entwicklungsgefäß. Die Badtemperatur betrug 18°, die Entwicklungsdauer 4 Minuten.

Die Photometrierung der Filme geschah mit einem Mikrophotometer des Systems Koch-Goos von der Firma A. Krüss, Hamburg.

Die Fig. 2a zeigt eine Aufnahme der anregenden Strahlung, 2b der Fluoreszenzstrahlung, während 2c die Photometerkurve der letzteren darstellt. Die hellere Schwärzungsfläche von 2b war während der Aufnahme

mit einer Al-Folie bedeckt. Auf der Aufnahme sind Strukturlinien zu erkennen, welche auch in der Photometerkurve von 2c hervorkommen. Die Schwärzungsfläche der Fig. 2b umfaßt den Winkelbereich von $\vartheta = 90^0$ bis 12^0. Durch Extrapolation der Photometerkurve bis zur Abszisse $\vartheta = 0$ wird der Schwärzungswert s_1 $(= \alpha_1)$ erhalten, welcher der Berechnung der Fluoreszenzausbeute zugrunde gelegt ist. ϑ ist der Winkel, den das Lot auf die Strahleroberfläche mit aus dieser austretenden Fluoreszenzstrahlen bildet.

Fig. 2a.
Primärfilm.

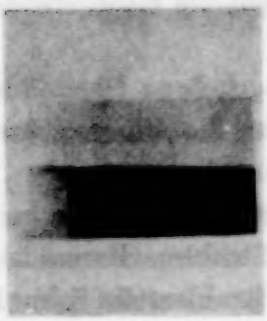


Fig. 2b.
Sekundärfilm.

Fig. 2c.
Photometerkurve des Sekundärfilms.

Die Berechnung der Fluoreszenzausbeute. Um die Fluoreszenzausbeute ermitteln zu können, muß man die Absorptionskoeffizienten, die Photoempfindlichkeit des Films und die Intensität der Streustrahlung, welche neben der Fluoreszenzstrahlung vom Strahler ausgeht, kennen. Die Absorption σ der anregenden Primärstrahlung durch Zerstreuung ist im Verhältnis zur wahren Absorption τ so gering, — sie macht ungefähr 1 %[1]) der Totalabsorption aus —, daß sie bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten außer acht gelassen werden kann und statt der Gesamtabsorption μ der wahre Absorptionskoeffizient τ eingesetzt werden darf.

Hingegen mußte beachtet werden, daß die aus einer Strahleroberfläche austretende Sekundärstrahlung in manchen Fällen erhebliche Anteile Streustrahlung enthält, die die charakteristische Strahlung sogar um ein Vielfaches übertreffen kann. Das ist bei Strahlern der Fall, deren Fluoreszenzstrahlung sehr viel weicher ist als die Anregungsstrahlung. Der Grund für diese Erscheinung ist der, daß für die im Innern des Strahlers gestreuten

[1]) E. Jönsson, Diss. Uppsala 1928.

kurzwelligen Strahlungsquanten eine viel größere Wahrscheinlichkeit, dank des kleineren Absorptionskoeffizienten, besteht, an die Strahleroberfläche zu gelangen, als für die in derselben Tiefe angeregte weiche charakteristische Strahlung. Die aus der Strahleroberfläche austretende Sekundärstrahlung enthält daher an charakteristischen Quanten vorwiegend solche, die in den obersten Atomschichten erregt wurden, während die Streustrahlung auch Strahlungsquanten enthält, die aus tiefen Atomschichten stammen. Das bedingt die starke relative Intensitätsverschiebung zugunsten der Streustrahlung. Es ist deshalb nicht zweckmäßig, eine anregende Strahlung zu nehmen, deren Wellenlänge sehr viel kürzer ist als die der anzuregenden. Regt man z. B. die Zr L-Strahlung (mittlere Wellenlänge = 5,9 Å) mit der Mo $K\alpha$-Strahlung ($\lambda = 0{,}709$ Å) an, so besteht die resultierende Sekundärstrahlung überwiegend aus Streustrahlung.

In Anlehnung an die von Compton[2]) gegebene Darstellung läßt sich die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und die Fluoreszenzausbeute in folgender Weise berechnen:

Die experimentell erfaßbare Fluoreszenzstrahlung ist zu korrigieren infolge der Absorption eines Teils davon im Strahler. Ferner ist zu berücksichtigen, daß in den tieferen Schichten des Strahlers die Sekundärerregung abnimmt.

Es möge ein Strahlenbündel der Intensität J_0 in der Tiefe s des Strahlers die dünne Schicht $\mathrm{d}s$ durchdringen. Dabei werden dem Strahlenbündel $\mathrm{d}n$-Strahlenquanten $h\nu_0$ entzogen, welche in der Schicht $\mathrm{d}s$ steckenbleiben und zur Emission ebenso vieler primärer Photoelektronen führen. Ist die Frequenz ν_0 der einfallenden Strahlung kleiner als die Frequenz der K-Absorptionsgrenze, so ist

$$\mathrm{d}n = \frac{J_0 \cdot \tau_L \cdot \mathrm{d}s}{h\nu_0}, \tag{1}$$

wobei τ_L die Absorption im L-Niveau bedeutet. Nach der früher gegebenen Definition der Fluoreszenzausbeute

$$U = \frac{n_1}{n}$$

werden von den in der L-Schale ionisierten Atomen demnach

$$\mathrm{d}n_1 = U \cdot \mathrm{d}n = U \cdot \frac{J_0 \cdot \tau_L \cdot \mathrm{d}s}{h\nu_0}. \tag{2}$$

charakteristische L-Strahlenquanten ausgesandt. Der Energiewert der $\mathrm{d}n_1$-Fluoreszenzquanten ist bestimmt durch das Produkt $h\nu_1 \cdot \mathrm{d}n_1$, in

[1]) A. H. Compton, l. c.

dem die Größe ν_1 die mittlere Frequenz der Fluoreszenzstrahlen darstellt. Als mittlere oder effektive Frequenz bzw. Wellenlänge wird die Schwerpunktsfrequenz bzw. Schwerpunktswellenlänge betrachtet. Der Intensitätsverteilung im L-Spektrum entsprechend kann das Mittel der Wellenlängen der beiden stärksten L-Linien ($L\alpha_1$ und $L\beta_1$) als Schwerpunktswellenlänge genommen werden. Die mittlere Wellenlänge der K-Strahlung weicht von der Wellenlänge des α-Dubletts dank der überwiegenden Intensität der α-Linien nur wenig ab. Das Intensitätsverhältnis der $K\alpha$-Linien zu den $K\beta$-Linien kann mit 5 : 1 angenommen werden.

Die in der Schichtdicke ds erregte Strahlungsintensität dJ_1 kann ausgedrückt werden durch

$$dJ_1 = dn_1 \cdot h\nu_1 = U \cdot \frac{\nu_1}{\nu_0} \cdot J_0 \cdot \tau_L \cdot ds.$$

Nun ist der Strahler so dick, daß praktisch die ganze Primärstrahlung J_0 in ihm absorbiert wird. Aber nicht die gesamte ausgelöste Fluoreszenzstrahlung J_1 tritt aus der Strahleroberfläche, vielmehr wird ein großer Teil von ihr selbst wieder im Strahler absorbiert. Der Messung ist jedoch nur die den Strahler verlassende Strahlung zugänglich, der steckengebliebene Teil der Fluoreszenzstrahlung muß durch Berechnung ermittelt werden. Bei der Versuchsanordnung in der vorliegenden Arbeit, wo die Primärstrahlung senkrecht auf die Strahleroberfläche auffällt und die senkrecht aus ihr austretende Sekundärstrahlung gemessen wird, gestaltet sich die rechnerische Behandlung der Absorption besonders einfach. Die Weglängen beider Strahlungen im Strahler sind ja einander gleich. Betrachten wir die gesamte aus allen Schichtlagen des Strahlers stammende Fluoreszenzstrahlung, welche senkrecht zur Oberfläche austritt, so läßt sich ihre Intensität J_1 in folgender Formel angeben:

$$J_1 = U_L \cdot J_0 \cdot \tau_L \cdot \frac{\nu_1}{\nu_0} \int_0^\infty e^{-(\tau_0 + \tau_1)s} ds.$$

τ_0 und τ_1 sind die Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung bzw. der Sekundärstrahlung. Die Auswertung des Integrals ergibt:

$$J_1 = U_L \cdot J_0 \cdot \tau_L \cdot \frac{\nu_1}{\nu_0} \cdot \frac{1}{\tau_0 + \tau_1}. \tag{3}$$

Mit Hilfe dieser Formel sind wir nun in der Lage, die Fluoreszenzausbeute U_L zu ermitteln. Wir schreiben statt der Frequenzen die Wellenlängen und erhalten:

$$U_L = \frac{J_1}{J_0} \cdot \frac{\tau_0 + \tau_1}{\tau_L} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_0}. \tag{4}$$

Für die Fluoreszenzausbeute in der K-Schale lautet die Gleichung:

$$U_K = \frac{J_1}{J_0} \cdot \frac{\tau_0 + \tau_1}{\tau_K} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_0} . \tag{5}$$

J_0 und J_1 bilden die eigentlichen Meßgrößen. Ihre zahlenmäßigen Werte sind bedingt durch die apparativen Dimensionen der Versuchsanordnung. Sie sind aber noch zu korrigieren infolge der Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Schicht. Denn Strahlungsintensitäten verschiedener Wellenlänge können ja nur dann auf Grund von Schwärzungswerten miteinander verglichen werden, wenn die Schwärzungen auf gleiche Photoemfindlichkeit reduziert sind. Daher ist jeder Photometerausschlag α durch die entsprechende Photoemfindlichkeit φ zu dividieren, um wirkliche Vergleichszahlen für die Intensitäten von Strahlungen zu erhalten. Solange die Filmschwärzungen im linearen Gebiet der Schwärzungskurve liegen, darf die gesamte aufgefallene Strahlenmenge der Schwärzung linear proportional angenommen werden. Bezeichnen wir die Photoempfindlichkeit der Primärstrahlung mit φ_0, diejenige der Sekundärstrahlung mit φ_1 und die Photometerausschläge der beiden Filmschwärzungen mit α_0 bzw. α_1, so gibt der Ausdruck

$$\frac{\alpha_0}{\varphi_0} \Big/ \frac{\alpha_1}{\varphi_1} = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_0}$$

das tatsächliche Intensitätsverhältnis der beiden Strahlungen an. Kennt man die Absorptionskoeffizienten des Silberbromids und des Celluloids, der Bestandteile des photographischen Films, so läßt sich die Photoempfindlichkeit für eine monochromatische Röntgenstrahlung berechnen.

Bei der Messung der Fluoreszenzausbeute mit der Ionisationskammer wird durch diese die gesamte Ionisationswirkung des primären Strahlenbündels gemessen, während von der Sekundärstrahlung nur der in einem bestimmten, durch die geometrischen Verhältnisse der Versuchsanordnung festgelegten Raumwinkel ω befindliche Teil in die Ionisationskammer gelangt. Da die charakteristische Strahlung räumlich gleichmäßig verteilt ist, so entspricht die gesamte vom Strahler ausgehende Fluoreszenzstrahlung einem Ionisationsstrom, der $4\,\pi/\omega$ mal größer ist als der gemessene. Bei der photographischen Meßmethode liegen die Dinge ähnlich. Maßgebend für den Photometerausschlag ist die Filmschwärzung, welche über dem Registrierspalt des Photometers liegt. Seine Ausdehnung (etwa 0,3 mm breit) ist gleichbedeutend mit dem Querschnitt des Röntgenbündels, der bei der Ionisationskammermethode in die Rechnung eingeht; doch braucht der Querschnitt des Röntgenbündels hier nicht berücksichtigt zu werden, da der gleiche Spalt für die Messung beider Schwärzungen verwendet wird.

Der Photometerausschlag ist nur noch mit $4\pi r^2$ zu multiplizieren, wobei r den senkrechten Abstand des Films vom Strahler bedeutet, um ein Maß für die gesamte erzeugte Fluoreszenzstrahlung zu erhalten. Es ist noch zu berücksichtigen, daß der Abstand r im Verhältnis zur Höhe h des Strahlers klein ist und daher noch schräg laufende Strahlen auf den Film auftreffen. In unendlicher Entfernung vom Strahler würde der Film nur von einem parallelen Strahlenbündel getroffen werden. Infolgedessen muß in die Rechnung noch ein Faktor A, welcher von der Höhe h des Strahlers und dem Abstand r des Films vom Strahler abhängt, eingeführt werden. Der zahlenmäßige Wert von A wird durch folgende Integration erhalten:

$$A = 2\int_0^h \cos\varphi \cdot dx = 2\int_0^h \frac{r}{\sqrt{r^2 + x^2}}\,dx = 2r\left[A r \sin\frac{x}{h}\right]_0^h,$$

wenn φ der Winkel zwischen der Senkrechten $\overline{SF}$, Strahler-Film, (Fig. 3) und der Richtung S_1F ist. S_1 befindet sich im Abstand x von der Strahlermitte S. h ist die halbe Strahlerhöhe. Für die Strahlerhöhe $2h = 1{,}45$ cm findet man $A = 1{,}35$. Für die Strahlerhöhe 0,88 cm ergibt sich A zu 0,870 und für 0,58 cm Höhe ist $A = 0{,}577$. Die mit den letzteren beiden Strahlerhöhen durchgeführten Kontrollversuche ergaben die gleichen Resultate wie die, bei denen ein 1,45 cm hoher Strahler verwendet wurde.

Führen wir die Photoempfindlichkeit φ und die Apparaturkonstanten $4\pi r^2$, A und F in den Ausdruck für U ein, so erhalten wir folgende Formel:

$$U_{K,\,L\text{ bzw. }M} = \frac{\tau_0 + \tau_1}{\tau_{K,\,L\text{ bzw. }M}} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \cdot \frac{4\pi r^2}{A} \cdot \frac{\varphi_0}{\varphi_1} \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \cdot \frac{1}{F}. \qquad (6)$$

Hierin sind nun die Photometerausschläge α_1 und α_0 Daten, welche das Experiment unmittelbar liefert. Es sind die durch die mechanische Schwächung bereits korrigierten Werte. α_1 muß insofern auch korrigiert werden, als bei jeder Umdrehung des Primärfilmhalters die Sekundäranregung eine zweimalige Unterbrechung erfährt, deren jedesmalige relative Dauer durch die Breite des Filmhalters gegeben ist.

Der Faktor F, dessen Zahlenwert 0,91 beträgt, berücksichtigt die Verlängerung des Röntgenbündels, welches dieses von der Stelle, wo es auf dem Primärfilm zur Messung gelangt, bis zum Fluoreszenzstrahler in der Kamera erfährt. Diese Verlängerung des Röntgenbündels bedeutet eine Verminderung der Strahlendichte. Die Verbreiterung (Dispersion) der Linie hingegen braucht nicht berücksichtigt zu werden.

Die Absorptionskoeffizienten τ werden in einer anschließenden Abhandlung mitgeteilt, während die Berechnung der Photoempfindlichkeit φ für das verwendete Filmmaterial im folgenden Abschnitt besprochen wird.

Die Photoempfindlichkeit des Laue-Röntgenfilms. Die Berechnung der Photoemfpindlichkeit gestaltet sich für den doppelseitig begossenen Laue-film schwieriger als für einen Film mit nur einer Schichtseite. Die Fig. 4 stellt einen schematischen Schnitt durch den Film dar. s_1 und s_2 sind die etwa 0,004 mm dicken Schutzschichten, e_1 und e_2 die beiden ungefähr je 0,018 mm dicken Emulsionsschichten und c ist die 0,19 mm dicke Celluloidschicht. Während die 0,19 mm starke Celluloidschicht von einer Strahlung der Wellenlänge 1,0 Å nur 3% absorbiert, ist sie für 3,0 Å nur noch zu 20% durchlässig. Durch eine einfache Rechnung erhält man folgenden Ausdruck für den in den beiden Emulsionen absorbierten Bruchteil der auffallenden Röntgenstrahlung J_0:

$$\psi = e^{-\tau_1 d_1} - e^{-\tau_1 d_1 - \tau_2 d_2} + e^{-\tau_1 d_1 - \tau_2 d_2 - \tau_3 d_3} - e^{-\tau_1 d_1 - 2\tau_2 d_2 - \tau_3 d_3}.$$

τ_1, τ_2 und τ_3 sind die Absorptionskoeffizienten der Schutzschicht bzw. von AgBr bzw. des Celluloids, und d_1, d_2 und d_3 die wirksamen Dicken der betreffenden Schichten. Da jedoch nur der in Photoelektronenenergie umgewandelte Teil der absorbierten Röntgenenergie schwärzende Wirkung hat,

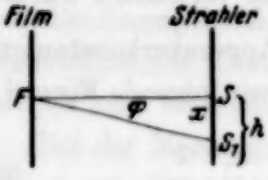


Fig. 3.
Vergleiche Text.

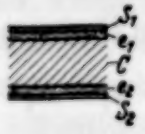


Fig. 4.
Querschnitt durch den Lauefilm.

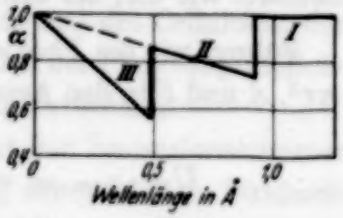


Fig. 5.
Die Photoelektronenausbeute α im Lauefilm in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge.

ist ψ noch mit der Photoelektronenausbeute α zu multiplizieren, um die Photoempfindlichkeit φ zu erhalten. Es ist $\varphi = \psi \cdot \alpha$. Für größere Wellenlängen als 0,918 Å (= Wellenlänge der Brom K-Kante) kann $\alpha = 1$ gesetzt werden. Für kleinere Wellenlängen wurde α in der von H. Th. Meyer[1]) angegebenen Weise ermittelt. Dazu wurde das kontinuierliche Röntgenspektrum an den K-Absorptionskanten des Silbers und Broms aufgenommen und die Schwärzungssprünge gemessen, welche sich zu 1,71 an der Br K-Kante und zu 1,72 an der Ag K-Kante ergaben. Dadurch, daß man die eine

[1]) H. Th. Meyer, Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **1** [2], 147.

Emulsion vom Film löst, ändert sich der Schwärzungssprung nur wenig (man erhält 1,67 an der Br *K*-Kante und 1,68 an der Ag *K*-Kante). Die Division der Schwärzungssprünge durch die Absorptionssprünge liefert die Werte für die Photoelektronenausbeute α an der Silber- und Brom *K*-Kante. Die Absorptionssprünge werden rechnerisch ermittelt. Ihre Werte sind 2,65 an der Ag *K*-Kante und 2,3 an der Br *K*-Kante. Nach Kenntnis der Photoelektronenausbeute auf der kurzwelligen Seite der Br-Kante ($1{,}71 : 2{,}3 = 0{,}74$) kann diese für jede beliebige Wellenlänge bestimmt werden. Nach Glocker[1]) steigt nämlich die Photoelektronenausbeute mit wachsender Frequenz linear an und konvergiert für $\lambda = 0$ gegen 1. In der Fig. 5 kann zu jeder Wellenlänge der zugehörige α-Wert abgelesen werden. In der Tabelle 1 sind einige α-Werte zusammengestellt.

Bei der Zeichnung der Kurve mußte berücksichtigt werden, daß α auf der langwelligen Seite der Ag-Kante kleiner als 1 ist; aus dem Teil II der Kurve ergibt sich für α auf der langwelligen Seite der Ag-Kante der Wert 0,865. Die tatsächliche Photoelektronenausbeute auf der kurzwelligen Seite der Ag *K*-Kante ist hiermit $0{,}865 \cdot 0{,}65 = 0{,}56$.

Tabelle 1. Die Photoelektronenausbeute verschiedener Wellenlängen.

	λ		α
	0,4	Å	0,64
Ag-Kante	0,485	kurzwellige Seite	0,56
	0,485	langwellige Seite	0,865
	0,559		0,84
	0,613		0,825
	0,709		0,80
	0,785		0,78
	0,874		0,75
Br-Kante	0,918	kurzwellige Seite	0,74
	0,918	langwellige Seite	1,0

Der Silbergehalt der Emulsion wurde durch mehrere gravimetrische und titrimetrische Analysen festgestellt und danach die wirksame Schichtdecke des Silberbromids berechnet. Der Durchschnittsgehalt beträgt 190 mg metallisches Ag pro 100 cm^2 Schichtfläche, bezogen auf die Doppelschicht. Mit Benutzung der Dichte 6,3 für Ag Br errechnet sich die wirksame Dicke d_2 einer Emulsion zu 0,0026 mm.

Herr Professor J. Eggert teilte uns freundlicherweise mit, daß die Dicke der Ag Br-Schicht aus fabrikationstechnischen Gründen zwischen 0,018 und 0,019 mm (einseitig) schwankt. Im gleichen Maße ändert sich

[1]) R. Glocker, ZS. f. techn. Phys. **9**, 201, 1928.

auch der Silbergehalt pro Flächeneinheit. Weitere Schwankungen des Silbergehaltes sind bedingt durch eine Inkonstanz der Silberkonzentration pro Raumeinheit. Diese Tatsachen dürften die durch die Analysen festgestellten Schwankungen des Ag-Gehaltes, die etwa 3 bis 5% betragen, genügend erklären. Diese Abweichung geht ungefähr in derselben Größe als Fehler in die Photoempfindlichkeit, und damit auch in die Fluoreszenzausbeute ein.

Als rechnerische Schichtdicke d_3 des Celluloids wurden 0,2 mm angenommen, worin die Dicke der vorderseitigen Emulsionsgelatine mit 0,015 mm noch mit einbezogen ist. Die Dicke d_1 der Gelatineschutzschicht wurde zu 0,004 mm in die Formel eingesetzt. τ_1, der Adsorptionskoeffizient der Gelatineschutzschicht und τ_3, der Absorptionskoeffizient des Celluloids können einander gleichgesetzt werden, denn beide Materialien bestehen aus denselben Grundstoffen und haben ungefähr die gleiche Zusammensetzung. Die Schutzschicht schwächt eine auffallende Strahlung um mehr als 1% erst, wenn ihre Wellenlänge größer als 2,5 Å ist. Die Absorptionskoeffizienten des Celluloids werden in der anschließenden Arbeit mitgeteilt. Die Absorptionskoeffizienten des Silberbromids konnten einer Tabelle von H. Th. Meyer entnommen werden[1]). Die berechneten Photoempfindlichkeitswerte des Laue-Films für verschiedene Wellenlängen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, aus deren graphischer Darstellung man durch Interpolation zu jeder Wellenlänge den zugehörigen φ-Wert leicht ablesen kann.

Tabelle 2. Die Photoempfindlichkeit des Laue-Films.

Wellenlänge		Photoempfindlichkeit	Wellenlänge		Photoempfindlichkeit
0,485	(langwell. Seite der Ag K-Kante)	0,048	1,933		0,543
			2,099		0,580
0,559		0,069	2,286		0,635
0,613		0,085	2,500		0,680
0,709		0,122	2,744		0,739
0,785		0,152	3,026		0,790
0,874		0,192	3,247	(kurzwell. Seite der Ag L_{I}-Kante)	0,819
0,918	(kurzwell. Seite der Br K-Kante)	0,215			
0,918	(langwell. Seite der Br K-Kante)	0,126	3,69	(langwell. Seite der Ag L_{III}-Kante)	0,58
			3,734		0,59
1,039		0,173	4,0		0,63
1,175		0,228	4,5		0,69
1,433		0,344	5,0		0,73
1,538		0,386	5,5		0,74
1,656		0,445	6,0		0,74
1,786		0,497			

[1]) H. Th. Meyer, l. c.

Die für größere Wellenlängen als 3,5 Å berechneten Photoempfindlichkeitswerte φ sind infolge der Absorption durch die Gelatine der Emulsionsschicht, welche bei der Berechnung der φ-Werte nicht berücksichtigt wurde, etwas zu groß. Dadurch erhöht sich die Ungenauigkeit der φ-Werte auf ungefähr 10% für 4 Å und auf 20% für 6 Å.

Die Versuchsergebnisse. In den Tabellen 3a, b und c sind die Größen angeführt, welche in die Bestimmungsgleichung (6) der Fluoreszenzausbeute eingehen. λ_0 ist die Wellenlänge der anregenden Strahlung, mit welcher der

Tabelle 3a. Die Fluoreszenzausbeute im L-Gebiet.

Strahler	λ_0	λ_1	$\frac{\tau_0+\tau_1}{\tau_L}$	φ_0/φ_1	a_1/a_0	U	U (Mittelwert)
92 UO_3 . . .	0,560	0,814	2,27	0,438	0,008 47	0,45	0,45
83 Bi	0,709	1,046	2,21	0,697	0,004 78	0,402	0,402
82 Pb	0,709	1,077	2,31	0,652	0,004 70	0,398	0,398
79 Au	0,709	1,177	2,465	0,530	0,004 54	0,365	0,365
78 Pt	0,709	1,214	2,525	0,498	0,004 32	0,348	0,348
76 Os	0,709	1,292	2,73	0,435	0,004 32	0,348	0,348
74 W	0,709	1,376	2,93	0,385	0,003 80	0,308	0,298
74 WO_3 . . .	0,709	1,376	2,96	0,385	0,003 51	0,288	
72 HfO_2 . . .	0,709	1,468	3,22	0,339	0,003 11	0,260	0,260
68 Er_2O_3 . .	0,709	1,682	3,95	0,270	0,002 45	0,228	0,228
64 Gd_2O_3 . .	1,279	1,942	2,11	0,500	0,003 35	0,198	0,198
62 Sm_2O_3 . .	1,279	2,094	2,29	0,464	0,003 05	0,197	0,188
62 Sm_2O_3 . .	1,538	2,094	1,92	0,658	0,002 83	0,180	
60 Nd_2O_3 . .	1,279	2,263	2,52	0,433	0,002 39	0,171	0,170
60 Nd_2O_3 . .	1,538	2,263	2,06	0,613	0,002 46	0,169	
59 Pr_6O_{11} . .	1,279	2,356	2,66	0,42	0,002 24	0,171	0,167
59 Pr_6O_{11} . .	1,538	2,356	2,15	0,592	0,002 28	0,164	
58 CeO_2 . . .	1,279	2,453	2,81	0,406	0,001 99	0,161	0,163
58 CeO_2 . . .	1,538	2,453	2,23	0,573	0,002 21	0,166	
57 La_2O_3 . .	1,538	2,556	2,33	0,554	0,002 00	0,158	0,158
56 $BaCO_3$ . .	1,538	2,666	2,47	0,536	0,001 75	0,148	0,148
52 Te	0,709	3,176	13,43	0,150	0,000 385	0,127	
52 Te	1,279	3,176	3,69	0,338	0,001 12	0,128	0,122
52 Te	1,538	3,176	2,76	0,477	0,001 10	0,110	
51 Sb	0,709	3,325	14,5	0,150	0,000 334	0,126	
51 Sb	1,279	3,325	3,91	0,337	0,000 955	0,122	0,119
51 Sb	1,538	3,325	2,89	0,475	0,001 00	0,110	
47 Ag	1,538	4,036	3,68	0,608	0,000 462	0,10	0,10
42 Mo	1,538	5,28	5,31	0,522	0,000 190	0,067	0,067
40 ZrO_2 . . .	1,538	5,94	8,25	0,522	0,000 093 2	0,057	0,057

Tabelle 3b. Die Fluoreszenzausbeute im M-Gebiet des Urans.

Strahler	λ_0	λ_1	$\frac{\tau_0+\tau_1}{\tau_M}$	φ_0/φ_1	a_1/a_0	U
92 UO_3	1,538	3,84	3,84	0,645	0,000 272	0,06

Tabelle 3c. Die Fluoreszenzausbeute im K-Gebiet.

Strahler	λ_0	λ_1	$\frac{\tau_0 + \tau_1}{\tau_K}$	φ_0/φ_1	α_1/α_0	U	U (Mittelwert)
34 Se	0,709	1,084	1,645	0,642	0,009 78	0,585	0,585
30 Zn	0,709	1,410	2,11	0,367	0,008 35	0,476	0,476
28 Ni	0,709	1,629	2,54	0,284	0,007 00	0,430	0,436
28 NiO . . .	0,709	1,629	2,65	0,284	0,006 90	0,442	
26 Fe	0,709	1,903	3,24	0,228	0,004 96	0,357	0,343
26 Fe_2O_3 . .	0,709	1,903	3,54	0,228	0,004 24	0,339	
26 Fe_2O_3 . .	1,538	1,903	1,439	0,722	0,007 01	0,333	
26 Fe	1,656	1,903	1,34	0,832	0,007 27	0,345	
24 Cr_2O_3 . .	1,538	2,252	1,627	0,618	0,004 88	0,265	0,265
20 CaF_2 . . .	1,538	3,31	3,0	0,477	0,001 82	0,207	0,207
16 S	1,538	5,30	3,29	0,522	0,000 622	0,15	0,15

in der ersten Kolonne stehende Strahler angeregt wurde. λ_1 ist die mittlere (Schwerpunkts-) Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung. φ_0/φ_1 ist das Verhältnis der Photoempfindlichkeiten der anregenden und angeregten Strahlung. α_1/α_0 ist das experimentell ermittelte Verhältnis der Photometerausschläge der Schwärzungen auf dem Sekundär- und Primärfilm nach Anbringen der Korrektionen infolge Schwächung der Primärstrahlung. Die Fluoreszenzausbeute U in der siebten Kolonne sind jeweils Mittelwerte aus mehreren gleichen Aufnahmen, während in der letzten Kolonne Mittelwerte von U-Werten der siebten Kolonne gebildet sind.

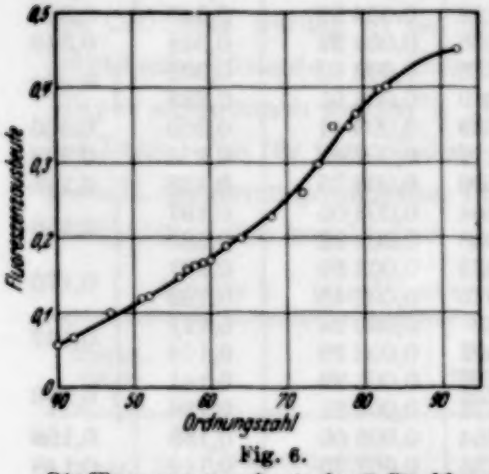


Fig. 6.
Die Fluoreszenzausbeute der L-Strahlung.

In der Fig. 6 ist die Fluoreszenzausbeute der L-Strahlung gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Der Anstieg der Fluoreszenzausbeute mit wachsender Ordnungszahl erfolgt zuerst nahezu linear bis etwa zum Samarium, während sie nachher schneller zunimmt.

Die Tabelle 4 stellt eine Bereicherung der von Locher[1]) gegebenen Übersicht der Fluoreszenzausbeute mehrerer Untersuchungen im K-Gebiet dar. Neben den eigenen K-Werten, welche in der 5. Kolonne eingetragen sind, enthält die Tabelle noch die von Haas[2]) und Berkey[3]) veröffentlichten Resultate. Locher gab für die Elemente Sauerstoff, Neon und Argon je

[1]) G. L. Locher, l. c. — [2]) M. Haas, l. c. — [3]) D. R. Berkey, l. c.

Tabelle 4. Die K-Fluoreszenzausbeute.

Element	Autor	Ausbeute in %	Mittelwerte	Eigene Werte
8 O	Locher	2,3		
10 Ne	„	2,8		
12 Mg	Haas	1,3		
14 Si	„	3,8		
16 S	„	8,3		15
17 Cl	„	10,8		
18 Ar	Locher	12,8		
20 Ca	Haas	15,0		20,7
24 Cr	„	26,3		26,5
26 Fe	Harms	28,2	28,6	34,3
26 Fe	Martin	29		
27 Co	Berkey	38		
28 Ni	Compton	37	37,0	43,6
28 Ni	Martin	35		
28 Ni	Berkey	39		
29 Cu	Harms	37,8	40,3	
29 Cu	Martin	40		
29 Cu	Berkey	43		
30 Zn	Harms	40,3	43,8	47,6
30 Zn	Martin	46		
30 Zn	Berkey	45		
33 As	Berkey	53		
34 Se	Compton	54	55,0	58,5
34 Se	Harms	51,7		
34 Se	Martin	59		
34 Se	Berkey	55		
35 Br	Martin	59	57,5	
35 Br	Compton	56		
36 Kr	Auger	51		
38 Sr	Harms	61,5	66,7	
38 Sr	Berkey	72		
42 Mo	Compton	68	73,5	
42 Mo	Berkey	79		
47 Ag	„	72		
48 Cd	„	70		
50 Sn	„	66		
51 Sb	„	64		
52 Te	„	59		
53 J	Martin	75		
54 Xe	Auger	71		

zwei Werte an, von denen hier jedoch nur die niederen als die wahrscheinlicheren berücksichtigt wurden. Soweit von demselben Element mehrere Werte vorlagen, wurde von diesen der Mittelwert (Kolonne 4) gebildet. Die eigenen Werte wurden zur Mittelwertbildung nicht herangezogen.

Die Fig. 7 zeigt einen Vergleich der Fluoreszenzausbeute der K- und L-Strahlung gleicher Wellenlänge. Als Abszisse des Diagramms dient hier die Wellenlänge. Die jedem Element zugeordnete Wellenlänge bedeutet die Schwerpunktswellenlänge der betreffenden Strahlung. Als K-Werte wurden

die Werte der Kolonne 3 (Tab. 4) und, soweit mehrere Werte vom gleichen Element vorlagen, die Mittelwerte der Kolonne 4 verwendet (in der Fig. 7 mit ○ bezeichnet) und die Resultate der Kolonne 5 (in der Fig. 7 mit ⊕ bezeichnet).

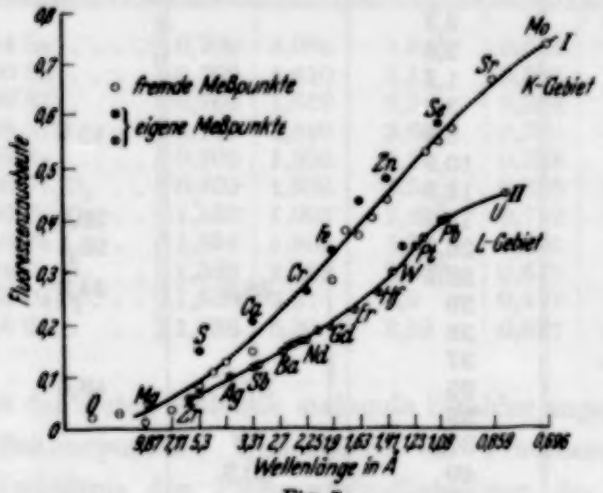


Fig. 7.
Vergleich der Fluoreszenzausbeute der K- und L-Strahlung gleicher Wellenlänge.

Die L-Werte der Fig. 7 sind die gleichen wie die der Fig. 6. Beim Ausziehen der Kurve I wurden auch die eigenen Meßpunkte berücksichtigt. Man sieht, daß die Fluoreszenzausbeute der L-Strahlung bei gleicher Wellenlänge stets wesentlich kleiner ist als die der K-Strahlung. Wie die Tabelle 5 zeigt, ist das Verhältnis je zweier Ausbeuten im L- und K-Gebiet annähernd konstant. Im Mittel beträgt es 0,66. Die Tabelle enthält auch das Verhältnis der Ausbeute der U M- und Ag L-Strahlungen, welche ebenfalls gleiche Wellenlängen haben.

Tabelle 5.

Vergleich der Fluoreszenzausbeute der K- und L-Strahlung gleicher Wellenlänge.

Elementepaar	Verhältnis der Fluoreszenzausbeute [1]		
92 U L / 39 Y K	0,450	/0,680	= 0,662
82 Pb L / 34 Se K	0,393	/0,560	= 0,702
79 Au L / 33 As K	0,365	/0,530	= 0,688
78 Pt L / 32 Ge K	0,348	/0,500	= 0,696
74 W L / 30 Zn K	0,298	/0,445	= 0.670
72 Hf L / 29 Cu K	0,270	/0,415	= 0,650
68 Er L / 28 Ni K	0,235	/0,385	= 0,610
64 Gd L / 26 Fe K	0,204	/0,33	= 0,618
62 Sm L / 25 Mn K.	0,188	/0,295	= 0,637
60 Nd L / 24 Cr K	0,17	/0,27	= 0,630
56 Ba L / 22 Ti K	0,148	/0,22	= 0,673
51 Sb L / 20 Ca K	0,119	/0,17	= 0,700
51 Sb L / 20 Ca K	0,119	/0,207 *)	= 0,575
47 Ag L / 19 K K	0,10	/0,175 *)	= 0,572
92 U M / 47 Ag L	0,06 *)	/0,10 *)	= 0,6

[1]) Die verwendeten Ausbeutewerte sind auf der Kurve liegende interpolierte Werte. — *) Eigene Meßwerte.

Die gefundenen K-Ausbeuten stehen in recht guter Übereinstimmung mit den von anderen Autoren ermittelten Werten. Die Untersuchung im K-Gebiet wurde hauptsächlich deshalb ausgeführt, um die nach der photographischen Methode erhaltenen Werte mit nach anderen Methoden gefundenen vergleichen zu können. Ein solcher Vergleich war nämlich im L-Gebiet nicht möglich, weil bisher noch keine Messungen in diesem Gebiet gemacht worden sind. Es liegt lediglich die Angabe von J. Stephenson[1]) über das Uran vor, der jedoch nicht die Fluoreszenzausbeute für die gesamte L-Strahlung des Urans bestimmte, sondern nur für die Strahlung, welche bei der Reorganisation des L_{III}-Niveaus ausgesendet wird. Der von Stephenson gefundene Wert (0,66) ist wesentlich größer als der von uns für das gesamte L-Niveau ermittelte. Da die K-Ausbeute stets wesentlich höher ist als die L-Ausbeute bei gleicher Wellenlänge der zwei Fluoreszenzstrahlungen und für die K-Strahlung (Y K), die eine ähnliche Wellenlänge hat wie die U L-Strahlung, nur 0,68 gefunden wurde, ist es nicht wahrscheinlich, daß die Fluoreszenzausbeute für die U L-Strahlung 0,66 beträgt. Es sei bemerkt, daß wir auch die Strahlung untersucht haben, die allein vom L_{III}-Niveau des Urans herrührt und die Fluoreszenzausbeute unter Zugrundelegung der von Stephenson angegebenen Absorptionskoeffizienten ermittelten. Wir erhielten für die letztere 0,41, also nahezu denselben Wert, den wir im Falle der gesamten L-Strahlung bekommen haben.

Aus den Werten der Tabellen 3a und 3c geht hervor, daß die Fluoreszenzausbeute innerhalb einer Fehlergrenze von 10% von der Wellenlänge der anregenden Strahlen unabhängig ist.

Zusammenfassung. Die von G. von Hevesy und E. Alexander angegebene photographisch-photometrische Methode der Bestimmung der Fluoreszenzausbeute bei der Emission von Röntgenstrahlen wird näher beschrieben. Diese Methode erleichtert wesentlich die Eliminierung der Störungen, welche das Auftreten von Streustrahlung verursacht und eignet sich besonders gut zur Ermittlung der Fluoreszenzausbeute im Wellenlängengebiet von 0,7 bis 4 Å.

Es wird die Ausbeute der L-Strahlenemission zahlreicher zwischen Zirkon und Uran liegender Elemente bestimmt. Die Fluoreszenzausbeute steigt mit wachsender Ordnungszahl zunächst bis etwa zum Samarium linear an und nimmt dann stärker zu. Innerhalb einer Fehlergrenze von 10% ist die Fluoreszenzausbeute unabhängig von der anregenden Strahlung, wie auch von der chemischen Bindung des Elementes.

[1]) J. Stephenson, l. c.

Die Untersuchung wurde auch auf die K-Emission mehrerer Elemente ausgedehnt. Vergleicht man die Fluoreszenzausbeute zweier Elemente, von denen das eine eine K-Strahlung, das andere eine L-Strahlung aussendet, und haben die zwei Strahlungen dieselbe Wellenlänge, so zeigt sich, daß die Ausbeute im K-Niveau größer ist als im L-Niveau. Das Verhältnis je zweier Ausbeuten gleicher Wellenlänge ist nabezu konstant und beträgt 0,66. Das Ausbeuteverhältnis der K-Strahlung des Kaliums, der L-Strahlung des Silbers und der M-Strahlung des Urans, welche alle nahezu dieselbe Wellenlänge haben, beträgt 18 : 10 : 6.

Herrn Professor Dr. G. von Hevesy bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Anregung dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse während ihrer Ausführung. Auch Herrn Dr. E. Alexander möchte ich bestens danken für seine stets gewährte Unterstützung mit Rat und Tat.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie
der Universität Freiburg i. Br.)

Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen.

Von **H. Lay** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 6. August 1934.)

Es werden nach der Jönssonschen Formel berechnete Absorptionskoeffizienten für verschiedene Absorber und Wellenlängen mitgeteilt.

Die experimentelle Ermittlung der Absorptionskoeffizienten von weichen Röntgenstrahlen bietet, wenn es sich um schwere absorbierende Körper handelt, große Schwierigkeiten. Doch lassen sich diese für viele Fragen der Röntgenphysik wichtigen Größen auf Grund von Überlegungen, die von Jönsson[1]) und anderen Autoren angestellt worden sind, berechnen. Gelegentlich der Bestimmung der Fluoreszenzausbeute der Röntgenstrahlenemission haben wir die Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen im Wellenlängengebiet von 0,5 bis 6 Å für zahlreiche Elemente berechnet, welche wir im folgenden mitteilen.

Jönsson geht von der Überlegung aus, daß jedes Elektron des absorbierenden Atoms eine bestimmte Absorption bedingt und die Gesamtabsorption durch die Summe der Elektronenabsorptionen des Atoms gegeben ist. Der Elektronenabsorptionskoeffizient $(\mu_e)_K$ wird gegeben durch

$$(\mu_e)_K = \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_K \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{A}{N}, \tag{1}$$

wo A das Atomgewicht des absorbierenden Elements, N seine Ordnungszahl, L die Loschmidtsche Zahl, τ den wahren Absorptionskoeffizienten und ϱ die Dichte bedeutet. Aus der Formel (1) ergibt sich der Massenabsorptionskoeffizient zu

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_K = (\mu_e)_K \cdot L \cdot \frac{N}{A}.$$

Die von Jönsson aufgezeichnete Kurve, in welcher das Produkt $(\mu_e)_K \cdot L$ (Elektronenabsorptionskoeffizient × Loschmidtsche Zahl) als Funktion von $N \cdot \lambda$ dargestellt ist, gestattet zu jedem $N \cdot \lambda$-Wert den zugehörigen $(\mu_e)_K \cdot L$-Wert abzulesen, welcher nach Multiplikation mit N/A den Massenabsorptionskoeffizienten $(\tau/\varrho)_K$ liefert. Diese Überlegungen be-

[1]) E. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928.

ziehen sich auf die Absorption im K-Gebiet. Will man die Absorption im L-Gebiet kennen, so ist es erforderlich, den Wert noch durch den K-Sprung des absorbierenden Elements zu dividieren. Die K-Sprünge ergeben sich aus dem Verhältnis des Energiewertes des K-Niveaus und des L_{I}-Niveaus des betreffenden Elements. Handelt es sich um die Absorption im M-Niveau, so ist die für das L-Niveau gültige Formel noch durch den L-Sprung zu dividieren. Der L-Sprung läßt sich darstellen als Verhältnis des Energiewertes des L_{I}-Niveaus und des M_{I}-Niveaus des betreffenden Elements. Bei der Berechnung der Absorption im L-Niveau muß darauf geachtet werden, daß die fragliche Wellenlänge das gesamte L-Niveau des absorbierenden Elements anzuregen vermag. Dasselbe gilt auch für die M-Gruppe.

Für viele Zwecke ist es nötig, den Anteil, welchen die K- bzw. L- bzw. M-Gruppe an der Gesamtabsorption hat, zu kennen. Dann multipliziert man den Gesamtabsorptionskoeffizienten τ mit $\frac{\nu_K - \nu_{L_{\text{I}}}}{\nu_K}$, wenn es sich um die K-Teilabsorption τ_K handelt. Handelt es sich um die L-Teilabsorption τ_L, so wird mit $\frac{\nu_{L_{\text{I}}} - \nu_{M_{\text{I}}}}{\nu_{L_{\text{I}}}}$ multipliziert, wobei vorausgesetzt wird, daß im letzteren Falle die absorbierte Strahlung die K-Gruppe nicht mehr anzuregen vermag.

Will man die Absorption τ/ϱ in einer Verbindung kennen, so muß die Glockersche Mischungsformel herangezogen werden, wonach

$$\frac{\tau}{\varrho} = \frac{\tau_1}{\varrho_1} \cdot \frac{m_1}{m} + \frac{\tau_2}{\varrho_2} \cdot \frac{m_2}{m}.$$

τ_1/ϱ_1 bzw. τ_2/ϱ_2 sind die Massenabsorptionskoeffizienten der beiden Bestandteile der Verbindung, m_1 und m_2 deren Anzahl Gramme pro Mol, und m ist das Molekulargewicht der Verbindung.

Die Teilabsorption τ_K/ϱ eines Elements in einer Verbindung ist nach dem Ausdruck

$$\frac{\tau_K}{\varrho} = \frac{m_1}{m} \cdot \frac{\tau_1}{\varrho} \cdot \frac{\nu_K - \nu_{L\,\text{I}}}{\nu_K}$$

auszurechnen, wobei τ_1/ϱ die Gesamtabsorption des reinen Elements und m_1 und m wie oben die Anzahl Gramme pro Mol bzw. das Molekulargewicht bedeuten. Handelt es sich um τ_L/ϱ oder τ_M/ϱ, so ist obige Formel statt mit $\frac{\nu_K - \nu_{L_{\text{I}}}}{\nu_K}$ mit $\frac{\nu_{L_{\text{I}}} - \nu_{M_{\text{I}}}}{\nu_{L_{\text{I}}}}$ bzw. $\frac{\nu_{M_{\text{I}}} - \nu_{N_{\text{I}}}}{\nu_{M_{\text{I}}}}$ zu multiplizieren.

Tabelle 1.

Die Massenabsorptionskoeffizienten τ/ϱ von reinen Elementen und Verbindungen für verschiedene Wellenlängen und die entsprechende Teilabsorption im *K*-, *L*- bzw. *M*-Gebiet.

Absorber	Wellenlänge in Å	τ/ϱ	Teilabsorption	Absorber	Wellenlänge in Å	τ/ϱ	Teilabsorption
U	0,560	103	*L* 76,7	Sm_2O_3	1,279	259	*L* 201
UO_3	0,560	83,2	*L* 62,0	Nd	1,279	273	*L* 213
Bi	0,560	76,9	*L* 58,2	Nd_2O_3	1,279	235	*L* 182
W	0,560	53,5	*L* 41,2	Pr	1,279	262	*L* 204
WO_3	0,560	42,4	*L* 32,6	Pr_6O_{11}	1,279	218	*L* 169
Pr	0,560	28,5	*L* 22,2	Ce	1,279	247	*L* 193
Pr_6O_{11}	0,560	23,6	*L* 18,4	CeO_2	1,279	202	*L* 157
Zn	0,560	28,9	*K* 25,3	Te	1,279	177	*L* 141
Bi	0,709	145	*L* 109,5	Sb	1,279	171	*L* 137
Pb	0,709	134	*L* 101,3				
Au	0,709	126,2	*L* 96,0	U	1,538	354	*M* 262
Pt	0,709	121,4	*L* 92,6	UO_3	1,538	297	*M* 218
Os	0,709	111,7	*L* 85,2	Sm	1,538	468	*L* 364
W	0,709	104,5	*L* 80,1	Sm_2O_3	1,538	405	*L* 315
WO_3	0,709	82,9	*L* 63,7	Nd	1,538	436	*L* 339
Hf	0,709	96,3	*L* 74,2	Nd_2O_3	1,538	375	*L* 292
HfO_2	0,709	81,6	*L* 62,8	Pr	1,538	419	*L* 327
Er	0,709	81,6	*L* 63,0	Pr_6O_{11}	1,538	349	*L* 270
Er_2O_3	0,709	71,4	*L* 55,1	Ce	1,538	398	*L* 310
Sm	0,709	57,6	*L* 44,8	CeO_2	1,538	326	*L* 253
Sm_2O_3	0,709	49,9	*L* 38,6	La	1,538	376	*L* 294
Nd	0,709	56,3	*L* 43,8	La_2O_3	1,538	322	*L* 250
Nd_2O_3	0,709	48,3	*L* 37,4	Ba	1,538	356	*L* 279
Pr	0,709	53,6	*L* 41,8	$BaCO_3$	1,538	251	*L* 195
Pr_6O_{11}	0,709	44,7	*L* 34,6	Te	1,538	288	*L* 229
Ce	0,709	50,5	*L* 39,4	Sb	1,538	278	*L* 222
CeO_2	0,709	41,5	*L* 32,0	Ag	1,538	223	*L* 179
Ba	0,709	44,4	*L* 34,8	Mo	1,538	162	*L* 133,5
$BaCO_3$	0,709	30,9	*L* 24,3	Zr	1,538	140	*L* 116
Te	0,709	35,6	*L* 28,3	ZrO_2	1,538	107	*L* 85,7
Sb	0,709	34,4	*L* 27,4	Fe	1,538	323	*K* 284
Ag	0,709	27,9	*L* 22,4	Fe_2O_3	1,538	230	*K* 199
Mo	0,709	19,5	*L* 16,0	Cr	1,538	258	*K* 229
Zr	0,709	16,6	*L* 13,8	Cr_2O_3	1,538	180	*K* 155
ZrO_2	0,709	15,5	*L* 10,2	Ca	1,538	172	*K* 155
Se	0,709	73,4	*K* 63,9	$CaCO_3$	1,538	75,7	*K* 62,1
Zn	0,709	54,6	*K* 47,8	CaF_2	1,538	97,0	*K* 79,6
ZnO	0,709	43,9	*K* 38,4	S	1,538	91	*K* 84,8
Ni	0,709	47,4	*K* 41,6				
NiO	0,709	37,2	*K* 32,6	Fe	1,694	394	*K* 347
Fe	0,709	38,0	*K* 33,8	Fe_2O_3	1,694	281	*K* 243
Fe_2O_3	0,709	26,6	*K* 23,4				
Cr	0,709	30,0	*K* 26,4	Te	2,286	744	*L* 591
Cr_2O_3	0,709	20,5	*K* 18	Sb	2,286	712	*L* 568
S	0,709	9,8	*K* 9,2	Ag	2,286	587	*L* 472
				S	2,286	272	*K* 254
Gd	1,279	327	*L* 254				
Gd_2O_3	1,279	285	*L* 221	Zr	4,145	1655	*L* 1372
Sm	1,279	300	*L* 233	ZrO_2	4,145	1285	*L* 1020

Tabelle 2.

Die Massenabsorptionskoeffizienten τ/ϱ für die charakteristischen Strahlungen der betreffenden Absorber.

Absorber	Wellenlänge [1] in Å	τ/ϱ	Absorber	Wellenlänge [1] in Å	τ/ϱ
92 U	0,814	70,7	56 Ba	2,666	308
UO_3 . . .	0,814	58,8	$BaCO_3$ . .	2,666	230
83 Bi	1,046	97,3	52 Te	3,176	344
82 Pb	1,077	100,5	51 Sb	3,325	364
79 Au	1,177	110	47 Ag	4,036	436
78 Pt	1,214	113	42 Mo	5,28	547
76 Os	1,292	121	40 Zr	5,94	611
74 W	1,376	130	ZrO_2 . . .	5,94	600
WO_3 . . .	1,376	103			
72 Hf	1,468	140	34 Se	1,084	31,7
HfO_2 . . .	1,468	120	30 Zn	1,410	46,3
78 Er	1,682	164	ZnO . . .	1,410	39,1
Er_2O_3 . .	1,682	146	28 Ni	1,629	58,4
64 Gd	1,942	202	NiO . . .	1,629	49,1
Gd_2O_3 . .	1,942	178	26 Fe	1,903	70,2
62 Sm	2,094	226	Fe_2O_3 . .	1,903	56,3
Sm_2O_3 . .	2,094	200	24 Cr	2,252	87,5
60 Nd	2,263	254	Cr_2O_3 . .	2,252	71,9
Nd_2O_3 . .	2,263	223	20 Ca	3,307	146
59 Pr	2,356	271	$CaCO_3$ . .	3,307	115
Pr_6O_{11} . .	2,356	232	CaF_2 . . .	3,307	142
58 Ce	2,453	282	16 S	5,30	187
CeO_2 . . .	2,453	238			
57 La	2,556	296	92 U	3,84	614
La_2O_3 . .	2,556	260	UO_3 . . .	3,84	539

Tabelle 3.

Massenabsorptionskoeffizienten τ/ϱ des Sauerstoffs für mehrere Wellenlängen.

Wellenlänge in Å	τ/ϱ	Wellenlänge in Å	τ/ϱ	Wellenlänge in Å	τ/ϱ
1,279	7,1	1,682	16,6	2,556	52,5
1,376	8,9	1,903	23,9	2,666	59,5
1,410	9,7	1,942	25,4	3,31	111
1,468	10,9	2,094	31,2	3,84	171
1,530	12,3	2,252	38,1	4,14	212
1,538	12,6	2,263	38,7	5,94	572
1,629	15,0	2,356	43,0		
1,656	16,0	2,453	47,8		

Die für die Berechnung verwendeten Energieniveauwerte wurden aus M. Siegbahn: „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ [2]) entnommen.

[1]) Die angeführten Wellenlängen sind die mittleren (Schwerpunkts-) Wellenlängen, erhalten durch Berücksichtigung der Produkte Wellenlänge mal Intensität. — [2]) Berlin 1931, S. 346.

Absorptionskoeffizienten des Celluloids für verschiedene Wellenlängen. Für die Wellenlängen bis zu 3,2 Å wurden die Absorptionskoeffizienten des Celluloids empirisch ermittelt, während sie für größere Wellenlängen ebenfalls nach der Jönssonschen Formel berechnet wurden, wobei die folgende prozentische Zusammensetzung des Celluloids zugrunde gelegt wurde: 35% C, 52% O, 10% N, entsprechend der chemischen Formel $C_{16}H_{16}O_6(NO_3)_4$. Die Dichte des Celluloids ergab sich durch Ausmessen und Auswiegen zu 1,48. In Tabelle 4 sind die Werte zusammengestellt.

Tabelle 4. Absorptionskoeffizienten des Celluloids.

λ		λ		λ	
1,039	1,5	2,099	28	3,69	160[1])
1,175	3,5	2,286	37	4,0	202[1])
1,433	8	2,5	48	4,5	280[1])
1,539	11	2,744	62	5,0	373[1])
1,650	13	3,026	81	5,5	487[1])
1,786	17	3,247	104		
1,933	22	3,5	138[1])	6,0	620[1])

Für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. G. von Hevesy herzlich danken.

[1]) Berechneter Wert (nach Jönsson).

Der Koeffizient der Elektronenionisierung für Stickstoff bei geringem Druck.

Von **R. Hellmann** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1934.)

Eine Apparatur zur Messung des Townsendschen Koeffizienten der Elektronenionisierung wird beschrieben. Bei geringen Drucken (1,6 bis 15 mm Hg) vorgenommene Messungen in reinem Stickstoff zeigen Abweichungen vom Ähnlichkeitsgesetz unterhalb 3,5 mm Hg.

1. Einleitung und Ziel der Arbeit. Bei allen Problemen, die den Durchgang von Elektrizität durch Gase zum Gegenstand haben, ist die Ionisierung neutraler Gasteilchen durch Elektronenstöße ein Faktor von ausschlaggebender Bedeutung. Diese Erkenntnis hat in neuerer Zeit eine Anzahl von Autoren veranlaßt, die erstmals von Townsend[1]) und seiner Schule unternommenen Ionisierungsmessungen nach verschiedenen Richtungen hin zu erweitern und zu ergänzen. Nach Townsend wird die Wirksamkeit der Elektronenionisierung dargestellt durch den Koeffizienten α, welcher die Zahl von Elektronen angibt, die ein einzelnes „Anfangselektron" längs 1 cm seines Weges in Richtung des elektrischen Feldes durch Stoß auf neutrale Teilchen neu bildet. Gaskinetische Betrachtungen führen unter einer Reihe idealisierender Annahmen, auf die wir im einzelnen später zurückkommen werden, auf einen Ausdruck der Form

$$\frac{\alpha}{p} = c_1 e^{-c_2 \frac{p}{\mathfrak{E}}}. \tag{1}$$

Hierin ist p der Gasdruck, $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, und c_1 sowie c_2 sind Konstanten, die der Theorie nach einfache physikalische Bedeutung haben.

Das in Gleichung (1) dargestellte Gesetz wurde, zumindest der Form nach, durch das Experiment überraschend gut bestätigt gefunden, wenn man berücksichtigt, daß die getroffenen Voraussetzungen nur sehr angenähert der Wirklichkeit entsprechen (siehe Abschnitt 8). Insbesondere haben die Messungen von Paavola[2]), Masch[3]) und Sanders[4]) erwiesen, daß die Größe $\mathfrak{E}/p$, also die „Weglängenspannung", tatsächlich innerhalb weiter Grenzen des Druckes und der Feldstärke als einzige unabhängige

---

[1]) J. S. Townsend, Handbuch der Radiologie. Herausgegeben von Marx, Bd. I. — [2]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929. — [3]) K. Masch, ebenda **26**, 587, 1932. — [4]) F. H. Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, 1932.

Variable für die Ionisierungsfunktion zu betrachten ist (Ähnlichkeitsgesetz der Gasentladungen). Andererseits ist jedoch mit Nachdruck darauf hingewiesen worden, daß die quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment keineswegs vollkommen ist, und daß auch die qualitative Übereinstimmung aus der zufälligen Kompensation mehrerer beträchtlicher Fehler herrühre[1]), die bereits in den grundlegenden Annahmen enthalten sind. So schreibt z. B. Compton[2]) der Gleichung (1) nur den Wert einer empirisch gefundenen Beziehung zu.

Ein experimenteller Beitrag zur Lösung dieser Frage scheint möglich, wenn man mit dem Druck und der Feldstärke bis zu denjenigen extrem hohen und tiefen Werten geht, bei denen nach allgemeinen Erfahrungen das Überwiegen des einen oder anderen Fehlers zu erwarten ist. Da die Kenntnis der Elementarprozesse bei niedrigen Drucken im Hinblick auf die theoretische Behandlung der Glimmentladung heute besonders interessiert, wurde mit der Untersuchung bei niedrigen Drucken begonnen. Wegen seiner technischen Wichtigkeit wie auch wegen der Vergleichsmöglichkeit mit anderen Arbeiten wurde Stickstoff als erstes zu untersuchendes Gas gewählt.

Hier lag bereits eine Messung von Ayres[3]) bei geringen Drucken vor, von der Masch[4]) bemerkt, daß sie sich schlecht den von ihm bei höheren Drucken erhaltenen Ergebnissen anschließt; der Unterschied zwischen den Meßergebnissen beider Autoren beträgt bis zu einer Größenordnung. Um diese Unstimmigkeit aufzuhellen, sind zwei Gesichtspunkte zu beachten: Einmal kann der Unterschied mit der großen Verschiedenheit der angewandten Gasdrucke in ursächlichem Zusammenhang stehen. Aber möglicherweise erschwert ein zweiter Punkt die Vergleichbarkeit der Ergebnisse in noch höherem Maße. Untersuchungen über Funkenpotentiale sowie auch Temperatur-, Ionisations- und Gradientenmessungen haben gezeigt, daß die elektrischen Eigenschaften von Edel- und auch Molekülgasen durch Verunreinigungen selbst äußerst geringfügiger Art oft in entscheidender Weise beeinflußt werden. Auf die Schaffung und Erhaltung physikalisch einwandfreierer Versuchsbedingungen, als sie bei den zitierten früheren Messungen vorlagen, wurde daher in dieser Arbeit besonderer Wert gelegt, obwohl zunächst nur ein unedles Gas, nämlich Stickstoff, untersucht wurde.

[1]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. I. Berlin, Julius Springer, 1932. — [2]) K. T. Compton, Phys. Rev. **7**, 489, 501, 509, 1916; **11**, 234, 1918. — [3]) T. L. R. Ayres, Phil. Mag. **45**, 353, 1923. — [4]) K. Masch, Arch. f. Elektrot. **26**, 587, 1932.

2. Die Meßmethode und ihre Anwendungsgrenzen. Wird aus der Kathode einer Plattenfunkenstrecke etwa lichtelektrisch ein Elektronenstrom i_0 ausgelöst, so beträgt der an der Anode ankommende Strom

$$i = i_0 e^{\alpha d}, \tag{2}$$

wenn man den Elektrodenabstand d unter Konstanthaltung der Feldstärke und des Druckes verändert. Trägt man daher die Logarithmen der so gemessenen Ströme über dem Elektrodenabstand auf, so läßt sich aus der Neigung der sich ergebenden Geraden der Ionisierungskoeffizient leicht zeichnerisch ermitteln. Die Versuche zeigen jedoch, daß diesem theoretischen Verlauf Effekte überlagert sind, die die Gültigkeit des $e^{\alpha d}$-Gesetzes auf bestimmte Grenzen beschränken. Um Mißdeutungen der Kurven $\ln i = f(d)$ bezüglich des Koeffizienten α von vornherein auszuschließen, ist es zweckmäßig, die verschiedenen möglichen Gründe für solche Abweichungen kurz zu betrachten:

a) Oberhalb eines bestimmten Gradienten $\mathfrak{E}/p$ machen sich die positiven Ionen, sei es infolge ihrer Raumladungswirkung, sei es infolge Ionisierung ihrerseits, bemerkbar. Dies äußert sich bei den $\ln i$-Kurven so, daß ihre Steigung mit wachsendem d größer wird. Die Elektronenionisierung kann trotzdem meist aus der Neigung der Anfangstangente genau genug bestimmt werden. In Luft beobachtet man diese Krümmung bereits kurz oberhalb 100 Volt/cm/mm Hg.

b) Ob es eine untere Grenze der Größe $\mathfrak{E}/p$ für das Auftreten einer meßbaren Stoßionisation überhaupt gibt, ist eine noch offene Frage. Sanders[1]) konnte für Luft von 380 mm Druck noch bei 20 Volt/cm/mm Hg den Wert des Ionisationskoeffizienten messen. Darüber, bis zu welchem $\mathfrak{E}/p$ herab bei geringeren Drucken Stoßionisation nachweisbar ist, soll die vorliegende Arbeit Aufschluß geben.

c) Bevor ein von der Kathode ausgehendes Elektron nicht mindestens einen Weg zurückgelegt hat, der der Ionisierungsspannung entspricht, kann keine Vergrößerung des Stromes durch Stoßionisation auftreten. Die Kurven $\ln i = f(d)$ bleiben daher so lange waagerecht, bis die zwischen den Elektroden liegende Spannung mindestens gleich der Ionisierungsspannung ist. (Es scheint, daß z. B. in Stickstoff die Spannung noch größer sein muß.) Bei kleinen Drucken und kleinen $\mathfrak{E}/p$-Werten, wo man also mit kleinen Spannungen arbeitet, ist ein möglichst großer Elektrodenabstand erforderlich, damit man überhaupt in das Gebiet meßbaren Stromanstiegs gelangt.

---

[1]) F. H. Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, 1932.

d) Als Folge der besonderen Eigenschaften der verwandten Meßfunkenstrecke sind weitere Abweichungen zu erwarten. Wirkungen einer Beschränkung des Elektrodenabstandes, wie sie bei den meisten Versuchsanordnungen vorliegt, sind von Farwell[1]) diskutiert worden; die von ihm mitgeteilten Kurven ermöglichen eine erste Orientierung über die zu erwartenden Fehler in Abhängigkeit von Feld, Ionisierungsspannung, Gasdruck und Elektrodenabstand. Unhomogenität des Randfeldes bei Platten und Schutzringen kann ebenfalls eine Änderung der Ionisierungsbedingungen bewirken. Bei gegebenem Platten- und Abrundungshalbmesser bestimmt dies den größten anwendbaren Elektrodenabstand. Andererseits wurde bei der verwandten Funkenstrecke die Messung mit Abständen unter etwa 1 mm dadurch gestört, daß der Schlagschatten der als Netz ausgebildeten und von oben beleuchteten Anode auf die Kathode fiel, wodurch der Photostrom sich verringerte. Endlich macht sich bei sehr kleinen Spannungen eine Elektronenreflexion an der Anode bereits bemerkbar.

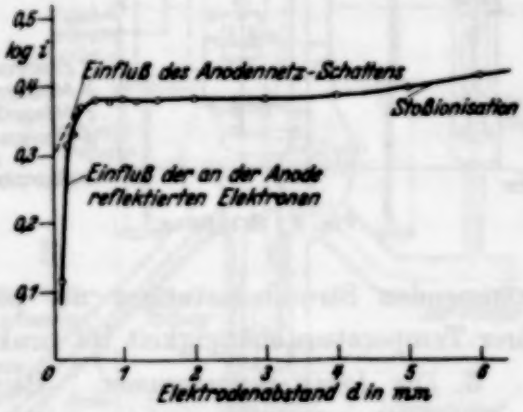


Fig. 1. Charakteristische Kurven $\log i = f(d)$. Stickstoff 2,57 mm. $\mathfrak{E} = 100$ V/cm.

Die unter c) und d) genannten Abweichungen sind in Fig. 1 dargestellt. Es geht daraus hervor, daß in jedem einzelnen Falle der charakteristische Verlauf der $\ln i$-Kurven aus einer möglichst großen Zahl von Meßpunkten bestimmt werden muß. Eine Strommessung bei nur zwei oder drei willkürlich gewählten Abständen kann bei geringen Drucken hinsichtlich der α-Werte zu groben Täuschungen führen.

Für die Messung kleiner Ionisationsströme, die hier in der Größenordnung von 10^{-11} A lagen, kommen außer komplizierten und kostspieligen Röhrenanordnungen zwei Methoden in Betracht, die beide nach Bedarf benutzt wurden. Die bekannte, von Townsend angegebene Induktionswaage[2]) (Fig. 2) hat den Vorteil, daß die Spannung am Elektrometer stets nahe an Null gehalten werden kann, so daß die vom Spannungsmesser angegebene Spannung wirklich zwischen den Elektroden der Funkenstrecke liegt. Die bei einiger Übung erreichbare Meßgenauigkeit beträgt etwa 1%. Durchschnittlich wurde das Mittel aus mindestens vier Einzelmessungen

[1]) H. W. Farwell, Phys. Rev. 5, 149, 1915. — [2]) J. S. Townsend, in Hb. d. Radiologie Bd. I, 17.

genommen und nur dann die Messung als zuverlässig angesehen, wenn die Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert nicht mehr als $\pm 1\%$ betrug. Nachteilig ist der große Zeitbedarf der Methode, beträgt doch die Meßzeit für eine Einzelmessung schon etwa 30 sec.

Wo angängig, wurde daher der Strom nach dem auch z. B. von Masch angewandten Verfahren gemessen, bei dem der Spannungsabfall an einem vom Ionisationsstrom durchflossenen Widerstand (10^9 bis 10^{11} Ohm) mit einem bernsteinisolierten Einfadenelektrometer gemessen wird. Hierbei wurden teils die von Gemant[1]) angegebenen Flüssigkeitswiderstände, teils die bekannten Alkohol-Xylol-Widerstände nach Campbell[2]) benutzt. Die letzteren erwiesen sich zwar bei den geringen in Frage kommenden Strombelastungen als polarisationsfrei, sind jedoch wegen ihrer Temperaturabhängigkeit im praktischen Gebrauch weniger bequem.

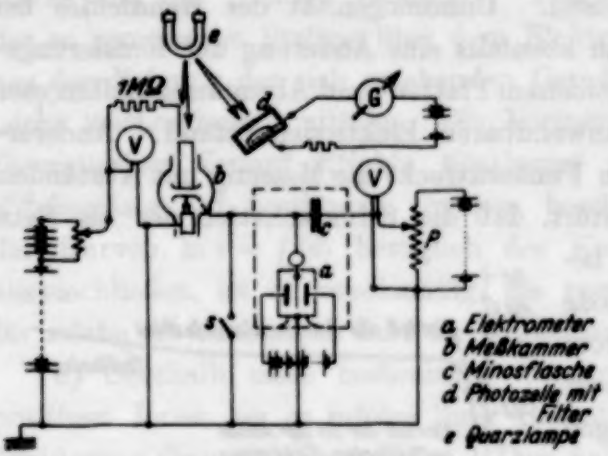


Fig. 2. Schaltung.

3. Die Ionisierungskammer. Beim Entwurf der eigentlichen Meßfunkenstrecke (Fig. 3) waren zwei Hauptforderungen zu berücksichtigen: Die Metallteile, insbesondere die Elektroden, sollten zur Erzielung einwandfreier Verhältnisse auf eine möglichst hohe Temperatur gebracht werden können. Zweitens mußte eine genaue Abstandsänderung der Platten unter Einhaltung der Parallelstellung von außen her möglich sein. Dieser Gesichtspunkt verlangte für die aus vakuumgeschmolzenem Nickel hergestellten Metallteile einschließlich der Elektroden größere Wandstärken, als sie sonst bei ausgeheizten Vakuumapparaturen üblich sind.

Beide Elektroden sind nach Maxwell-Rogowskischem Profil als $\pi/2$-Elektroden, berechnet für einen größten Abstand von 6 mm, ausgebildet und haben einen mittleren ebenen Teil von etwa 35 mm Durchmesser. Ihr Abstand ist durch eine Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von wenigen hundertstel Millimeter magnetisch von außen einstellbar. Die obere, als Anode geschaltete Elektrode trägt ein mit einer besonderen Vorrichtung eingepreßtes vernickeltes Kupfernetz von

[1]) A. Gemant, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **7**, 134. — [2]) N. Campbell, Phil. Mag. **23**, 668, 1912.

2000 Maschen je Quadratzentimeter, durch welches ultraviolettes Licht auf die Kathode fällt. Das Rohr, das am unteren Ende die Anode und oben ein Quarzfenster trägt, ist durch eine Messingmembran in einen massiven Ring eingespannt und kann mit drei Schrauben eingestellt werden. Eine elektrische Kontaktanzeigevorrichtung und Beobachtung des Spaltes in zwei zueinander senkrechten Richtungen gegen eine halle Fläche ermöglichten es, die Elektroden auf schätzungsweise 0,01 mm genau parallel einzustellen. Beide Elektroden samt dem Bewegungsmechanismus sind auf einfache Weise aus dem Glasgefäß herausnehmbar; bei der unteren Elektrode wird das ohne Bruchgefahr für das Glas durch eine kupferne Führungsbüchse erreicht, die mit dem Glas verschmolzen ist.

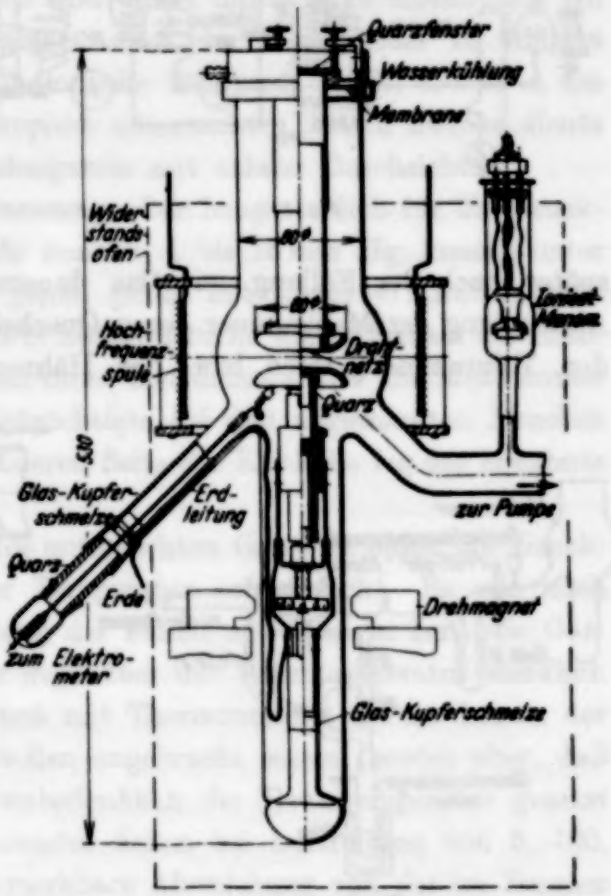


Fig. 3.

Die Kathode ist von ihrem geerdeten Träger durch Quarz isoliert. Der gleiche Wert wurde auf die Isolation der Durchführung gelegt, über welche die Kathode mit dem Elektrometer verbunden ist. Der ebenfalls an das Glas angeschmolzene Kupferschutzring bezweckt den Schutz der Elektrometerableitung gegen Kriechströme von der Hochspannungselektrode her. Das Quarzrohr der Durchführung erhielt außen noch einen Schellackanstrich. Da an der Durchführung sowie an dem Einspannkopf Kittstellen unvermeidlich schienen, wurden diese Teile so weit hinausgezogen, daß sie beim Ausheizen der Apparatur im Widerstandsofen auf niedriger Temperatur gehalten werden konnten. Der Einspannkopf wurde zu diesem Zwecke mit Wasserkühlung versehen.

4. Ausheizung der Apparatur und Herstellung des Stickstoffs. Die in üblicher Weise gereinigten Metallteile wurden zusammen mit den Glas-

teilen der Ionisierungskammer, einschließlich Ionisationsmanometer und Prüfentladungsrohr, in einem elektrisch beheizten Asbestofen mehrere Stunden lang auf etwa 250° C erhitzt. Der gleichzeitig verlaufende Pumpvorgang konnte am Ionisationsmanometer bis herab zu etwa 10^{-6} mm Hg verfolgt werden. Daran schloß sich die Ausheizung der Elektroden mittels Hochfrequenz auf rund 500° nach der in Fig. 4 skizzierten Löschfunkenschaltung. Während des Ausheizens war die Ausfriertasche I (Fig. 5) stets von Beginn an, Tasche II im späteren Verlauf mit flüssiger Luft gekühlt. Tasche II, die auch später nach der Füllung mit Gas dauernd gekühlt blieb, diente zur Abriegelung der Meßkammer gegen Quecksilber- und Fettdämpfe, die von den Vakuummeßgeräten bzw. den Hähnen herrühren konnten.

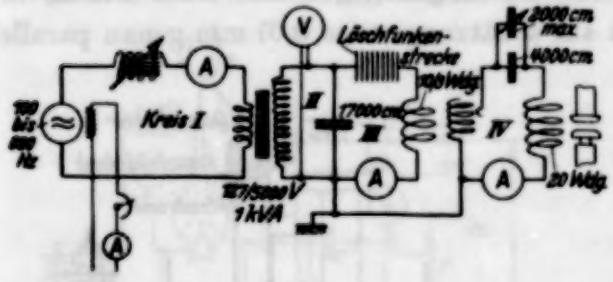


Fig. 4.

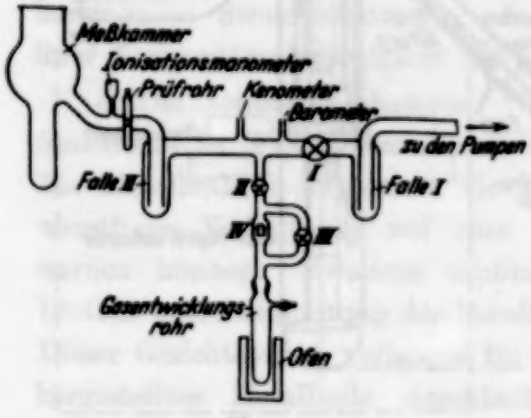


Fig. 5.

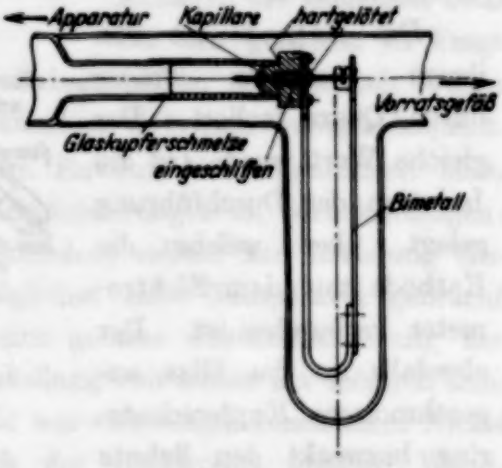


Fig. 6.

Der Stickstoff wurde chemisch rein nach dem bekannten Verfahren von Tiede[1]) aus Natriumacid entwickelt. Dieses wurde zunächst mehrere Stunden lang im Entwicklungsrohr bis kurz vor den Explosionspunkt (etwa 320° C) erwärmt, wobei durch die Hähne II und III adsorbierte Fremdgase aus dem Salz abgesaugt wurden. Nach Schließung von II und III wurde die Temperatur noch wenig gesteigert, so daß sich der Stickstoff entwickelte, der dann in Berührung mit dem zurückgebliebenen metallischen

[1]) E. Tiede, Chem. Ber. 49, 1742, 1916.

Natrium und Phosphorpentoxyd einige Tage sich selbst überlassen blieb. Mit diesem Gas wurde die Kammer zunächst einigemal ausgespült. Zur endgültigen Füllung der Ionisierungskammer auf beliebige kleine Drucke konnte das Ventil IV benutzt werden, das in Anlehnung an eine von Becker und Pirani[1]) beschriebene Konstruktion entwickelt wurde. Ein Bimetallstreifen wird von außen durch eine hochfrequenzdurchflossene Spule — Hochfrequenzenergie stand wegen des Ausheizens ohnehin zur Verfügung — kurzzeitig erwärmt und öffnet durch seine Ausbiegung ein Kegelventil, welches eine Kapillare nach der Meßkammer zu freigibt (Fig. 6). Der in der Kammer befindliche Stickstoff wurde, soweit es der Druck zuließ, laufend spektroskopisch untersucht. Diesem Zwecke diente ein angeschmolzenes Hilfsentladungsrohr mit axialer Durchsicht.

5. Druck- und Temperaturmessung. Der hauptsächlich für die Druckmessung in Betracht kommende Bereich, 1 bis 15 mm Hg, konnte unter Anwendung von Korrekturen genau genug mit einem v. Rhedenschen Kenometer gemessen werden. Für höhere Drucke war außerdem ein Barometer vorgesehen. Die zwischen diese Instrumente und die Meßkammer geschaltete Ausfriertasche beeinträchtigte bei den angewandten Drucken die Anzeige nicht[2]). Auf der anderen Seite der Kühlfalle lag das erwähnte Ionisationsmanometer.

Zur Kenntnis der Dichte des untersuchten Gases ist außer der Druckmessung auch die Angabe der Temperatur erforderlich. Es war noch denkbar, daß infolge der Kühlung der Fallen mit flüssiger Luft die Gastemperatur in der Meßkammer gegenüber der Raumtemperatur merklich herabgesetzt wurde. Ein Versuch mit Thermometern, die im Innern der Apparatur an verschiedenen Stellen angebracht waren, bewies aber, daß an Stelle der Gastemperatur unbedenklich die Raumtemperatur gesetzt werden darf; denn die Thermometer ließen bei Luftfüllung von 3, 100, 350 und 750 mm Druck keine merkbare Abweichung von der im Zimmer gemessenen Lufttemperatur erkennen.

6. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. An die Lichtquelle für die Ultraviolettbestrahlung der Kathode waren besondere Anforderungen bezüglich ihrer zeitlichen Konstanz zu stellen. In den untersuchten Bereichen betrug die zu erwartende Änderung des Ionisationsstromes vielfach weniger als 10%; es war daher wünschenswert, daß eine etwaige Schwankung des lichtelektrisch ausgelösten Anfangsstromes, der proportional der Lichtstärke der Lampe ist, im Verlaufe einer Meßreihe (also innerhalb einer

[1]) K. Becker u. M. Pirani, ZS. f. techn. Phys. **13**, 216, 1932. — [2]) M. Rusch u. O. Bunge, ZS. f. techn. Phys. **13**, 77, 1932.

Stunde) wesentlich unter 1% blieb. Die bei den Versuchen zunächst benutzte Quarz-Quecksilberlampe erfüllte wegen ihrer Abhängigkeit von der Raumtemperatur (Kühlung der Kathode) sowie wegen unregelmäßiger Lichtstärkeschwankungen in der Größenordnung von 1 bis 2% diese Bedingungen nur unbefriedigend[1]). Versuche mit einer überhitzten Glühlampe mit Quarzfenster, einer Vitaluxlampe sowie einer Wolframbogenlampe verliefen ergebnislos, da die Energie in dem Bereich unterhalb der roten Grenzwellenlänge des Nickels zu gering für die Auslösung eines exakt meßbaren Photostromes war. Eine recht befriedigende Lösung brachte der neue Wechselstrombrenner der Quarzlampengesellschaft, dessen Betriebseigenschaften von der Raumtemperatur weitgehend unabhängig sind. An einer sonst nicht belasteten Batterie konnte er mit genügender Konstanz betrieben werden. Seine Ausstrahlung wurde dauernd mit einer Anordnung aus Photozelle und Spiegelgalvanometer überwacht. Der Photozelle war ein Uviolglasfilter vorgeschaltet, so daß das auf sie fallende Licht mit denjenigen Wellenlängen „angereichert" war, die auch für die Auslösung der Photoelektronen an der Kathodenoberfläche wirksam sind. Wenn auch ein großer Teil dieses kurzwelligen Lichtes von der Glaswand der Zelle absorbiert wurde, so gestattete diese einfache Anordnung eine wenigstens qualitative Kontrolle über das Arbeiten der Lampe. Meßwerte, bei denen unruhiges Brennen nachweisbar war, wurden als unsicher ausgeschieden.

Der Abstand der Lampe von der bestrahlten Kathode betrug etwa 1 m; die dort ausgeblendete Fläche war ein Kreis von 30 mm Durchmesser.

7. Gang einer Messung. Die Handhabung der Induktionswaage zur Messung der Ionisationsströme war die folgende: Nachdem die gewünschte Spannung an der Funkenstrecke eingestellt war, wurde Schalter S (Fig. 2) geöffnet und durch langsame Betätigung des Potentiometers P die vom Elektrometer angezeigte Spannung dauernd auf Null gehalten. Die Aufladung des Meßkondensators in etwa 30 sec wurde dann recht genau in der Weise bestimmt, daß die zu erwartende Endspannung U kurz vor Ablauf der Meßzeit eingestellt und die Zeit t bis zum Nulldurchgang des Elektrometers mittels Stoppuhr gemessen wurde. Der auf 30 sec reduzierte Wert der Aufladespannung $U_{30} = 30 \cdot U/t$ ist dann proportional dem geflossenen Strom. Vor der Einstellung des nächsten Elektrodenabstandes und der zugehörigen Spannung wurde das Elektrometer durch Schließen von S wieder geschützt und der Meßkondensator spannungslos gemacht. — Die

[1]) R. Hellmann, ZS. f. Phys. 91, 569, 1934.

Meßmethode bei Verwendung hochohmiger Widerstände bedarf keiner näheren Erläuterung.

8. Ergebnisse und Diskussion. Um den Anschluß an frühere Messungen zu gewinnen, wurden Vorversuche mit aus Natriumacid entwickeltem Stickstoff angestellt, wobei aber die Falle II nicht dauernd gekühlt war. Die Kurve $\alpha/p = f(p/\mathfrak{E})$, die laut Gleichung (1) in halblogarithmischer Auftragung eine gerade Linie ergeben sollte, schließt sich dem geforderten Verlauf sowie den Messungen von Masch[1]) (siehe dessen Meßpunkte „reiner Stickstoff") befriedigend an (Fig. 7). Zum Vergleich sind noch Maschs Meßwerte „Stickstoff aus Stahlflasche", die vermutlich wegen der Verunreinigung mit Sauerstoff etwas höher liegen, und die von Ayres eingetragen. Gegenüber den in reinem Stickstoff gemessenen Werten (Fig. 8) erscheinen die in Fig. 7 aufgetragenen α/p-Werte, wohl infolge der noch vorhandenen Verunreinigungen, etwas größer (5 bis 10%).

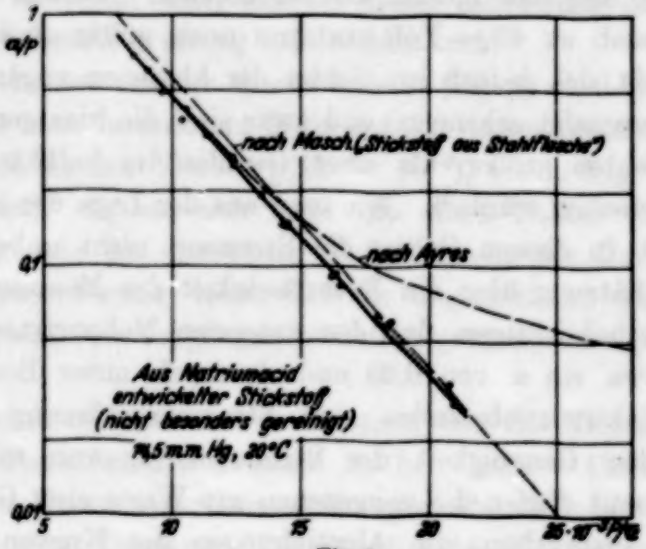


Fig. 7.

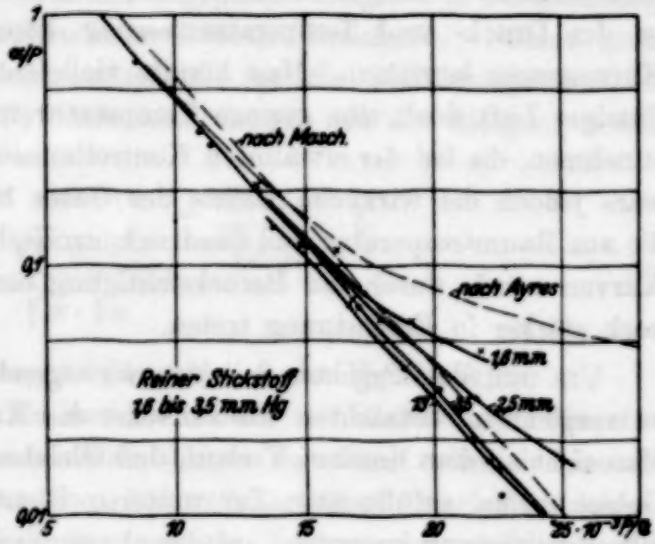


Fig. 8.

Die eigentlichen Messungen wurden dann unter Berücksichtigung aller genannten Maßregeln durchgeführt, und zwar wurden mit den Drucken 13, 3,5, 2,5 und 1,6 mm jeweils mehrere Versuchsreihen gemacht. Das Ergebnis ist für Stickstoff von 20° C in Fig. 8 aufgetragen. Als Meßpunkte

[1]) K. Masch, a. a. O., S. 595, Fig. 15.

sind jedoch nur die Werte von je zwei Reihen angegeben, welche als die zuverlässigsten angesehen wurden.

Man entnimmt der Auftragung zunächst, daß bis herab zu einem Druck von 3,5 mm das Ähnlichkeitsgesetz innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist und daß mithin die bei höheren Drucken ermittelten α/p-Werte bis herab zu $40 = \text{Volt/cm} \cdot \text{mm}$ noch gültig sind[1]). Bei kleinerem Druck läßt sich jedoch im Gebiet der kleinsten zugänglichen $\mathfrak{E}/p$ deutlich eine Anomalie erkennen, und zwar sind die hier gemessenen Ionisationskoeffizienten größer, als einer Geraden im halblogarithmischen System entsprechen würde[2]). Wie man aus der Lage der einzelnen Meßpunkte sieht, ist in diesem Gebiet die Streuung nicht unbeträchtlich. Um eine Abschätzung über die Zuverlässigkeit der Messung zu erhalten, müssen wir berücksichtigen, daß den untersten Meßpunkten der mitgeteilten Kurven etwa ein α von 0,08 und demnach unter Beachtung des beschränkten Elektrodenabstandes eine Stromvergrößerung von höchstens 5% bei einer Genauigkeit der Strommessung von mindestens 1% entspricht. Somit dürfen die gemessenen α/p-Werte eine Genauigkeit von etwa 20% beanspruchen; die Abweichungen der Kurven für verschiedene Drucke untereinander betragen immerhin ein Mehrfaches davon. Auch Fehler in der Druck- und Temperaturmessung könnten eine Verzerrung des Kurvenzuges bewirken. Man könnte vielleicht infolge der Kühlung mit flüssiger Luft doch eine geringe Temperaturerniedrigung in der Kammer annehmen, die bei der erwähnten Kontrollmessung entgangen wäre. Dann wäre jedoch die wirkliche Dichte des Gases bei der Messung größer als die aus Raumtemperatur und Gasdruck ermittelte, und die Krümmung der Kurven würde durch die Berücksichtigung einer solchen Korrektur nur noch stärker in Erscheinung treten.

Um nun das Ergebnis mit den vorliegenden theoretischen Ansätzen zu vergleichen, betrachten wir zunächst die Kurve bis zu 3,5 mm herab. Man sieht an dem linearen Verlauf, daß Gleichung (1) in dem untersuchten Gebiet formal erfüllt ist. Zur weiteren Beurteilung der zahlenmäßigen Übereinstimmung kommt es auf die physikalische Bedeutung an, die man den Größen c_1 und c_2 gibt.

Bei der „klassischen" Ableitung von (1) wurden im wesentlichen folgende Voraussetzungen gemacht: Jedes Elektron beginnt jeden Freiflug

[1]) Die Werte der Konstanten in Formel (1) betragen hier $c_1 = 7{,}0\,\text{mm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $c_2 = 274\,\text{Volt/cm} \cdot \text{mm}$. — [2]) Sie nähern sich daher mit abnehmendem Druck immer mehr den Werten von Ayres, dessen Messungen sich jedoch leider nicht auf einen konstant gehaltenen Druck beziehen.

mit der Anfangsgeschwindigkeit 0 und ionisiert, wenn seine Geschwindigkeit beim Stoß mindestens der Ionisierungsenergie entspricht, mit der Wahrscheinlichkeit 1. Unter diesen Voraussetzungen bedeuten die Konstanten c_1 = Stoßzahl pro cm (bei 1 mm Druck), c_2 = Stoßzahl mal Ionisierungsspannung. Es ist ferner klar, daß bei dieser Auffassung das Ähnlichkeitsgesetz bei allen Drucken streng erfüllt sein muß.

Berechnet man hiernach etwa aus der Kurve 3,5 mm (Fig. 8) die Ionisierungsspannung, so käme man in unserem Falle auf den unwahrscheinlichen Wert 39 Volt. Bei kleineren Werten $p/\mathfrak{E}$, ($< 10^{-2}$), die in Fig. 8 nicht mehr aufgetragen sind, ergeben sich zwar um einen Faktor 1,5 kleinere Werte, doch ist gerade die scheinbare Nichtkonstanz der Ionisierungsspannung ein weiterer Beweis dafür, daß die angedeuteten einfachen Vorstellungen den wirklichen Vorgängen höchstens größenordnungsmäßig gerecht werden.

Es fehlt nicht an Versuchen, mit besseren Ansätzen über die Kinetik des Elektronenstoßes die Funktion α/p genauer zu berechnen. Unter Berücksichtigung des unter Umständen kleinen Energieverlustes $\varkappa$ eines Elektrons beim Stoß sowie unter Benutzung des Begriffes der Elektronentemperatur kann man die Fortschreitungsgeschwindigkeit in Feldrichtung und die wirkliche dabei auftretende Stoßzahl berechnen. Nähert man weiterhin die Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Ionisierung oberhalb der Ionisierungsspannung V_i durch eine Gerade mit der Steigung a an, so erhält man[1])

$$\frac{\alpha}{p} = \frac{\sqrt{2}\cdot a\cdot V_i}{\sqrt[4]{\pi}\cdot\sqrt{\varkappa}}\cdot e^{-\frac{2\sqrt{2}\,V_i\sqrt{\varkappa}}{\sqrt[4]{\pi}\cdot\lambda_0}\cdot\frac{p}{\mathfrak{E}}} \tag{3}$$

(λ_0 = mittlere freie Elektronenweglänge bei 1 mm Hg Druck).

Auch diese Gleichung, die der Form nach mit Gleichung (1) übereinstimmt, enthält noch eine unberechtigte Annahme, nämlich eine in Wirklichkeit kaum vorhandene Maxwell-Verteilung der Elektronen. Obwohl sie daher beim Einsetzen unserer Meßwerte ebenfalls nur der Größenordnung nach richtige Werte liefert, so zeigt sie doch klarer die einzelnen Faktoren auf, welche die Funktion α/p außer der Veränderlichen $p/\mathfrak{E}$ noch beeinflussen können. Vor allem der Größe $\varkappa$ kommt eine entscheidende Bedeutung zu; aus den Meßergebnissen müssen wir schließen, daß sie auch vom Druck nicht unabhängig ist, sondern mit ihm abnimmt.

[1]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. I, S. 192.

Bei einer quantitativen Auswertung, auf die aus dem angegebenen Grunde hier verzichtet werden soll, wäre im übrigen noch die Ramsauersche Anomalie der freien Elektronenweglänge zu berücksichtigen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der der Elektronenionisierungskoeffizient α in reinem Stickstoff gemessen wird. Die Methode ist die der Strommessung bei konstant gehaltenem Gasdruck sowie Feld und verändertem Elektrodenabstand. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1. Bis herab zu 3,5 mm Hg stimmen die Werte der Funktion $\alpha/p = f(\mathfrak{E}/p)$ mit den von anderen Autoren bei höheren Drucken gemessenen gut überein. Geringfügige Verunreinigungen scheinen in diesem Bereich keinen beträchtlichen, wenn auch meßbaren Einfluß zu haben.

2. Bei kleineren Drucken ist die Ionisierung größer, als dem Ähnlichkeitsgesetz entspricht.

3. Die Funktion $\alpha/p = f(\mathfrak{E}/p)$ folgt bei Drucken $> 3{,}5$ mm Hg formal einem Gesetz

$$\frac{\alpha}{p} = c_1 e^{-c_2 \frac{p}{\mathfrak{E}}}.$$

Die numerischen Werte der Konstanten c_1 und c_2 stimmen mit den theoretischen Ansätzen jedoch nur größenordnungsmäßig überein. Bei kleineren Drucken können c_1 und c_2 nicht mehr als konstant betrachtet werden.

Das letzte Ergebnis hat besondere Bedeutung für die rechnerische Behandlung von Gasentladungen insofern, als man bisher die Ionisierungsfunktion mit c_1 und c_2 als Konstanten anzusetzen pflegte[1]). Bei Entladungen in Gasen von niedrigem Druck wird man daher der Druckabhängigkeit der Ionisierung und den dadurch unter Umständen verursachten Korrekturen weitere Beachtung schenken müssen.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt, dessen Leiter, Herrn Prof. Dr.-Ing. Rogowski, ich für die Anregung, für manchen wertvollen Ratschlag und sein freundliches Interesse an der Arbeit zu großem Dank verpflichtet bin. Ferner danke ich für die materielle Förderung der Arbeit der Helmholtz-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **26**, 649, 1932.

Die Quarzlampe als Vorionisator.

Von **R. Hellmann** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1934.)

Durch oszillographische Messungen wird festgestellt, daß die Lichtstärke von Quarz-Quecksilberlampen geringe kurzzeitige Schwankungen zeigt; ihre Verwendung als Ultravioletttstrahler erscheint daher z. B. bei solchen Messungen bedenklich, wo eine sehr konstante Vorionisation erforderlich ist.

1. Einleitung. Ultraviolettes Licht hat bei Ionisierungsversuchen den großen Vorteil, daß es an bestrahlten Metalloberflächen in starkem Maße Photoelektronen befreit, das umgebende Gas jedoch nur sehr wenig ionisiert. Als Lichtquelle für ultraviolette Strahlung kommt hauptsächlich der Kondensatorfunke und die Quarz-Quecksilberlampe in Frage. Wegen ihrer günstigen Strahlungseigenschaften und ihrer bequemen Bedienungsweise hat sich die letztere bei den genannten Versuchen meist durchgesetzt, obwohl sie, wie gezeigt werden soll, zu Präzisionsmessungen wegen ihrer Inkonstanz wenig geeignet erscheint.

2. Oszillographische Messungen an einer Quarzlampe. Es ist bekannt, daß die statische Kennlinie[1]) der Hochdruck-Quarzlampe in hohem Maße von der Kühlung der Elektroden und des Quarzgefäßes, also von der Außentemperatur, abhängig ist[2]). Weiterhin benötigt diese Lampentype zur Erreichung eines stabilen Betriebszustandes eine „Einbrennzeit", die z. B. bei den älteren Modellen der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau etwa 20 min, bei den neueren Wechselstromlampen dieser Firma bedeutend weniger beträgt. Während dieser Zeit nähern sich Spannung, Strom, elektrische Leitung sowie die Lichtstärke asymptotisch einem Endwert, wie Fig. 1 zeigt.

Bei Messungen des Townsendschen dunklen Vorstromes an einer Funkenstrecke nach Paavola-Masch[3]), die mit einer Quarzlampe bestrahlt wurde, stellte sich bald eine zeitliche Veränderlichkeit der Bestrahlungsquelle heraus, die sich über die bereits genannten überlagerte. Es wurde festgestellt, daß die Spannung an der Lampe, mit einer empfindlichen Kompensationsschaltung gemessen, entsprechende unperiodische Schwankungen aufwies, obwohl die Netzspannung (Batterie) absolut ruhig

---

[1]) Seeliger-Mierdel, Handb. d. Experimentalphysik XIII, 3, S. 680. — [2]) J. C. Pole, Die Quarzlampe. Berlin, Jul. Springer, 1919. — [3]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929; K. Masch, ebenda **26**, 587, 1932.

war. Die Dauer der einzelnen Schwankungen lag in der Größenordnung 0,1 bis 1 sec. Nun wurde auch die Ausstrahlung der Lampe selbst mit einer gasgefüllten Photozelle untersucht. Der Photozellenstrom wurde

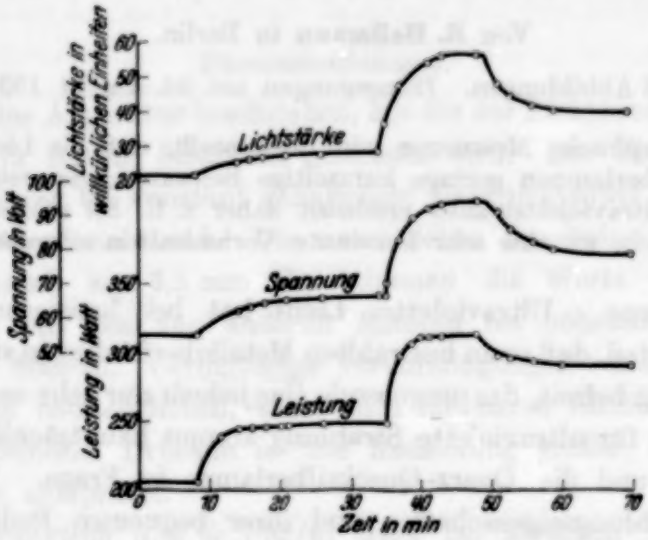


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf von Spannung, Leistung und Lichtstärke bei einem 220 Volt-Gleichstromquarzbrenner. An den Knickpunkten wurde der Vorschaltwiderstand geändert.

durch einen dreistufigen, sorgfältig abgeschirmten Widerstandsverstärker mit großen Koppelkapazitäten verstärkt (Fig. 2). Ein Kondensator

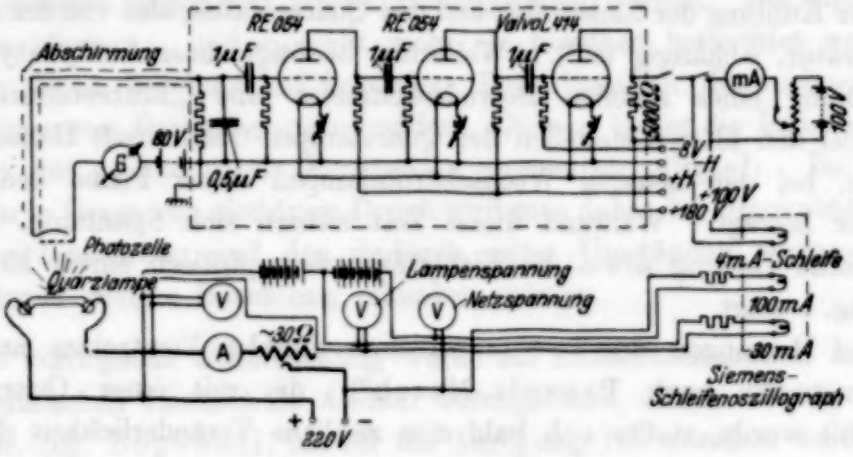


Fig. 2. Versuchsanordnung; Schaltschema.

parallel zum Verstärkereingang diente zur Beseitigung einer elektrostatischen 50 Hertz-Störschwingung, die sich nicht ganz unterdrücken ließ, obwohl auch die Leitung zur Photozelle gut geschützt war. Der Gleichstromanteil des Endanodenstromes wurde durch eine Gegenspannung wegkompensiert und der restliche Strom in einem Siemens-Schleifen-

Oszillographen aufgezeichnet. Zur Eichung der Anordnung diente ein in den Photozellenkreis eingeschaltetes Galvanometer.

Fig. 3 zeigt ein typisches, auf diese Weise erhaltenes Oszillogramm. Die Lampe brannte bereits über 2 Stunden, und Spannung und Strom hatten mittlere Endwerte von 84 Volt bzw. 3,62 Amp. (normale Belastung) angenommen. Trotzdem schwankte die Lichtstärke um etwa 1%, ein Wert, der auch bei anderen Belastungen eher über- als unterschritten

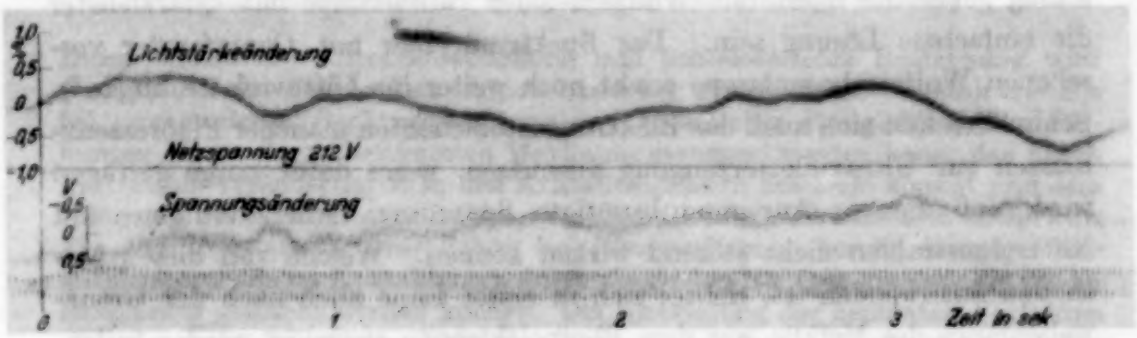


Fig. 3. Spannung und Lichtstärke einer Quarzlampe nach Aufnahme mit dem Schleifenoszilographen. 84 Volt, 3,62 Amp., 2 Stunden nach Zündung.

wurde; besonders starke Störungen traten begreiflicherweise während der Einbrennzeit auf. Man sieht, daß es wegen der Unregelmäßigkeit der Schwankungen nicht möglich ist, von einem auch nur kurze Zeit konstanten Mittelwert zu reden. Ein gewisser Zusammenhang zwischen Lichtstärke- und Spannungsänderung ist aus den Oszillogrammen unverkennbar.

Die Zwischenschaltung von Eisenwasserstoffwiderständen und Induktivitäten zur Beruhigung blieb ohne merkbaren Einfluß. Die wahrscheinlichste Erklärung für die beobachteten Schwankungen ist demnach, daß — vielleicht infolge der Unstetigkeit des Kathodenflecks — die Kühlung der Lampe gewissen Zufälligkeiten ausgesetzt ist, die durch äußere Mittel nicht zu eliminieren sind.

3. Die Quarzlampe bei Ionisationsmessungen. Die beschriebene Inkonstanz kann sich z. B. störend auswirken bei der Messung von Ionisationskoeffizienten in Gasen. Hierbei wird nach der Methode von Townsend das exponentielle Wachsen photoelektrisch ausgelöster Ströme gemessen, wenn der Elektrodenabstand einer Plattenfunkenstrecke bei konstant gehaltenem Feld vergrößert wird. In manchen interessierenden Gasdruck- und Feldstärkebereichen beträgt die meßbare Zunahme dieser Ströme kaum 10%. Schwankt die Intensität der Bestrahlung und somit der „Anfangsstrom" um nur 1%, so ist an eine exakte Bestimmung der

Ionisationskoeffizienten nicht mehr zu denken. Es wird in solchen Fällen daher erforderlich, die üblichen Quarzlampen durch eine konstantere Lichtquelle zu ersetzen.

Die Bestrahlung mittels Kondensatorfunken dürfte kaum konstantere Versuchsbedingungen ergeben als mit der Quarzlampe; das gleiche gilt von in Luft brennenden Bogenentladungen. Wenn es sich um nicht zu kleine Wellenlängen handelt, so wird jedoch die von Gehlhoff[1]) in Vorschlag gebrachte überhitzte Wolfram- oder Tantallampe mit Quarzfenster die einfachste Lösung sein. Das Spektrum einer mit Quarzfenster versehenen Wolframbogenlampe reicht noch weiter ins Ultraviolette hinein[2]). Schließlich läßt sich auch das Elektronenstoßleuchten mancher Fluoreszenzmassen zur Ultravioletterzeugung ausnutzen, wenn dafür Sorge getragen wird, daß die zur Anregung benötigte Spannung, ferner Röntgen- und Kathodenstrahlen nicht störend wirken können. Welche von diesen Methoden anzuwenden ist, richtet sich in erster Linie auch nach der Grenzwellenlänge des Metalls, aus dem Photoelektronen ausgelöst werden sollen.

[1]) G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 224, 1920. — [2]) W. W. Loebe u. W. Ledig, ebenda **6**, 325, 1925.

Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle.

Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung.

Von **Kurt Helbig** in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1934.)

Durch wiederholte Ultraviolettfärbung und lichtelektrische Entfärbung wird gezeigt, daß die Färbbarkeit unvorbehandelter synthetischer Steinsalzkristalle bei unveränderter Spektralverteilung und spezifischer Erregbarkeit der Färbungen bis zu einem bestimmten Maximum gesteigert werden kann, das durch irreversible Veränderungen in den Kristallbaufehlern zustande kommt und dem Übergang des Kristallbaues in einen stabilen Gleichgewichtszustand entspricht. Ein ähnlicher, schwächerer Effekt bei Röntgenfärbung beruht demgegenüber auf Zerstörungen im Kristallinnern durch die großen Röntgenquanten, die wieder rückgängig gemacht werden können. Die Anwendung der benutzten Verfahren auf plastisch deformierte Kristalle führt zu folgenden Ergebnissen: a) Der photochemisch-lichtelektrische Gleichgewichtszustand eines Kristalls wird durch plastische Verformung zerstört. b) Die Entfärbungsgeschwindigkeit plastisch deformiert gefärbter Kristalle ist größer als jene von unverformten Kristallen. c) Die Färbungsbande erfährt durch plastische Verformung eine Rotverschiebung, deren Ausmaß für die Druckfestigkeitsgrenze größenordnungsmäßig richtig vorausberechnet werden kann aus der Annahme, daß daselbst an den Kristallbaufehlern elastische Spannungsspitzen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit vorhanden sind.

§ 1. Einleitung und Aufgabe. Die auf Goldstein zurückgehenden Färbungen von Salzkristallen mit Ultraviolett, Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlen wurden in letzter Zeit vielfach und von den verschiedensten Gesichtspunkten aus näher untersucht (R. W. Pohl, K. Przibram, A. Smekal und deren Mitarbeiter). Wenn man die Färbungen zur *Kennzeichnung der Baufehler* des Kristallmaterials benutzen will[1]), muß das zur Herstellung der Farbzentren angewendete Verfahren eine möglichst weitgehende Schonung des Kristallbaues gewährleisten; dies trifft zu bei Bestrahlung mit der *energieärmsten* färbenden Wellenstrahlung, bei „photochemischer" Erzeugung der Farbzentren durch Ultraviolett[2]). Die kurzwellige Grenze des Luftultravioletts liegt bei etwa 186 mμ und damit deutlich längerwellig als der langwellige Abfall der starken Eigen-

[1]) A. Smekal, Wiener Akad. Anz. 1926, S. 195; 1927, S. 22, 46; Naturwissensch. **16**, 760, 1928. — [2]) A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932; Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle, Ziff. 10, B, C (Handb. d. Physik, 2. Aufl., Band XXIV/2, Kapitel 5, Berlin 1933).

absorption[1]) des Steinsalz*gitters*. Für *Steinsalz*kristalle bewirkt somit auch unzerlegtes Luftultraviolett mit Sicherheit *nur Veränderungen an Kristallbaufehlern*[2]).

Zur optischen Kennzeichnung der Kristallbaufehler wäre es naturgemäß unmittelbarer, die geringe kontinuierliche Ultraviolettabsorption heranzuziehen, deren Vorhandensein die „photochemische" Farbzentrenbildung durch Luftultraviolett zur Voraussetzung hat. Dieser unmittelbare Weg würde grundsätzlich sogar mehr Einzelheiten bezüglich der Kristallbaufehler liefern, doch wäre es zur Zeit noch nicht möglich, seine Ergebnisse in modellmäßig einfacher Weise auszudrücken[3]). Demgegenüber bedeutet die Erzeugung *„unerregter" Farbzentren in den Kristallbaufehlern* eine Kennzeichnung *ihrer Stellen energetisch stabilster Elektronenanlagerung* und damit eine weitgehende Vereinheitlichung der registrierten Baufehlereigenschaften. Energetisch weniger stabile Elektronenanlagerung an Baufehlern ist gleichfalls möglich und ergibt sogenannte *„erregte" Farbzentren*. Durch Bestimmung der *„spezifischen Erregung"*, d. h. des Bruchteils der maximal in „erregte" Zentren überführbaren unerregten Farbzentren[4]), kann ein photochemisches Maß auch für die *Stellen nicht-stabilster Elektronenanlagerung an den Baufehlern* angegeben werden.

Untersuchungen über die photochemische Färbung und Erregung von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft in Abhängigkeit von der Dauer der Ultraviolettbestrahlung sowie von plastischer Verformung des Kristallmaterials wurden bereits von Schubert und Schröder ausgeführt[4]). Im folgenden erweist es sich als möglich, die früheren Ergebnisse wesentlich zu vertiefen und für *Aussagen über Vorgänge in Kristallbaufehlern* nutzbar zu machen. Eine besondere Aufgabe ergab sich namentlich im Anschluß an die *Zerstörung von Farbzentren durch plastische Verformung* des Kristallmaterials[5]), die mit einer örtlichen Zufuhr von elastischer Energie an die betroffenen Farbzentren verbunden sein sollte; es war festzustellen, ob eine derartige Energiezufuhr auch anderweitig nachweisbar ist und insbesondere in einer Veränderung der spektralen Absorptionsverteilung der Farbzentren zum Ausdruck gelangt[6]).

§ 2. Photochemische Grundeigenschaften von Schmelzflußkristallen. Die Ultraviolettfärbung der untersuchten Kristalle erfolgte wie bei Schröder durch das unzerlegte Licht eines sorgfältig konstantgehaltenen Aluminium-

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930. — [2]) Siehe Fußnote 2, S. 573. — [3]) Vgl. dazu und zum Folgenden den Handbuchbeitrag von A. Smekal, a. a. O., Ziff. 10, C. — [4]) H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. — [5]) A. Smekal, Wiener Akad. Anz. 1927, S. 46. — [6]) A. Smekal, Naturwissensch. **16**, 760, 1928.

funkens von 6 mm Länge, vor zerstäubtem Elektrodenmaterial durch Quarzplättchen geschützt, im genau reproduzierbaren Abstand von 10 mm. Die Kristalle waren unbearbeitete Würfelspaltplättchen von etwa $10 \times 5 \times 1{,}5$ mm³, gelegentlich wurden auch Dicken bis zu 0,7 mm herab gewählt. Bezüglich der auf das sichtbare Spektrum beschränkten Absorptionsmessungen (Fuess-Monochromator, Kaliumphotozelle, Einfadenelektrometer) sowie der Herstellung und Beseitigung des maximalen „Erregungszustandes" der Kristallfärbungen darf gleichfalls auf die Schrödersche Untersuchung verwiesen werden. Die im folgenden angegebenen Absorptionskoeffizienten der Färbungen sind in allen Fällen als Differenzen der Kristallabsorptionen im gefärbten und in dem dieser Färbung *vorangehenden* ungefärbten Zustande bestimmt worden. Um ein lichtelektrisches Zusammenflocken der Farbzentren[1]) durch das Meßlicht auszuschalten, sind im folgenden nur Färbungen benutzt, deren Absorptionskoeffizienten im Maximum der Färbungsbande bei 465 mμ kleiner als $200 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1} sind[2]).

Das in dieser Arbeit benutzte Kristallmaterial sollte möglichst exakt reproduzierbare Färbungseigenschaften besitzen und rasche Entfärbung zulassen. Nach den Erfahrungen von Schröder mußten demnach Steinsalzkristalle natürlicher Entstehung angeschlossen bleiben. Es wurden aus der Schmelze gezogene Kristalle aus reinstem De Haen-NaCl mit Analysenschein (Fabrikationsnummer 196, „S 2") benutzt, in besonders angegebenen Fällen auch solche aus reinstem Kahlbaum-NaCl mit Analysenschein („S 4"). Obgleich die Kristallisationsbedingungen möglichst genau innegehalten wurden, fanden sich hinsichtlich ihrer Färbbarkeit *drei* verschiedene Kristalltypen, über die im folgenden noch genauere Angaben zu finden sind: a) „gut" färbbare Kristalle, b) nicht- oder nur schlecht färbbare, die aber bei Röntgenbestrahlung kräftige Färbungen liefern, und c) Kristalle, die sowohl mit Luftultraviolett als auch mit Röntgenlicht keine sichtbaren bzw. optisch nachweisbaren Färbungen ergeben. Da absichtlich oder unabsichtlich zugeführte Fremdstoffe eine charakteristische Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften zur Folge haben[3]), die das hier benutzte Kristallmaterial nicht aufwies, müssen die verschiedenen Färbbarkeitsgrade in erster Linie mit Unterschieden in der Vollkommenheit des Kristallwachstums zusammenhängen, wie sie etwa durch unbeabsichtigte Erschütterungen entstehen könnten.

---

[1]) Vgl. E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932. — [2]) H. J. Schröder, a. a. O., § 3. — [3]) Vgl. etwa W. Metag, ZS. f. Phys. **78**, 363, 1932.

Für die Versuche kamen meist nur „gut" färbbare Kristalle in Betracht. Die Beständigkeit ihrer Färbungen dem Meßlicht gegenüber wurde in Verbindung mit den „Erregungsmessungen" dauernd nachgeprüft. Zur vollständigen (lichtelektrischen) Entfärbung eines Kristalls genügte andererseits bereits halbstündige Einwirkung von Bogenlicht, worauf sich die geringe anfängliche Absorptionsverteilung (Streuabsorption) des ungefärbten Kristalls wiederfand.

Wenn die Versuchsplättchen der gleichen, senkrecht zur Wachstumsrichtung gelegenen Schicht einer Schmelzflußkristallbirne *nebeneinander* entnommen waren, stimmten die Absorptionsverteilungen der mit gleicher Ultraviolettdosis erzeugten Färbungen innerhalb der Meßfehler quantitativ überein, und zwar ebenso für die unerregten wie für die erregten Färbungen. Die Veränderung des maximalen Absorptionskoeffizienten bei 465 mμ mit zunehmendem Sichtabstand von der Oberseite der „Grundkristall"-

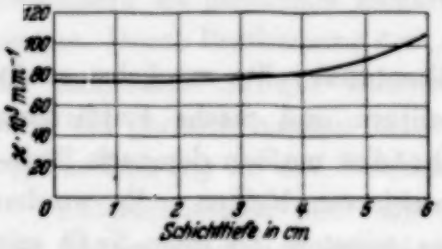


Fig. 1.
Abhängigkeit der photochemischen Färbbarkeit der Spaltplättchen eines synthetischen Steinsalzkristalls (S 2) von der Schichttiefe.

schicht[1]) zeigt Fig. 1; für die oberen 2 cm ist die Reproduzierbarkeit der Färbungen somit auch für *hintereinander* gelegene Spaltplättchen sichergestellt. Der weiteren Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit der Schichttiefe entspricht bei unveränderter Dichte[2]) ein ähnlicher Anstieg der Streckgrenze und Zerreißfestigkeit[3]) sowie des elektrischen Ionenleitvermögens[4]). Alle diese Erscheinungen beruhen auf dem zunehmenden Einbau von den sich in der Schmelze immer stärker anreichernden Fremdstoffen, wie im Beispiel der Fig. 1 bei den beiden tiefsten Kristallschichten auch an einer deutlich sichtbaren, längerdauernden Phosphoreszenz nach der Ultraviolettbestrahlung zu erkennen war.

§ 3. Einfluß wiederholter Ultraviolettfärbung und lichtelektrischer Entfärbung auf die Färbbarkeit. Wird ein unvorbehandelter Schmelzflußkristall mit einer bestimmten Ultraviolettdosis gefärbt, lichtelektrisch entfärbt und mit der gleichen Ultraviolettdosis neuerlich gefärbt, so stimmen

[1]) Siehe A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932, § 4. — [2]) J. Köhler, ZS. f. Phys. **78**, 375, 1932, § 3, Tabelle 1. — [3]) A. Edner, a. a. O., § 3a, Fig. 3. — [4]) M. Kassel, Dissertation Halle 1933; ZS. f. Phys. **90**, 287, 1934, § 4, Tabelle 4.

die spektralen Absorptionsverteilungen der Färbungen miteinander überein, die zweite Färbung ist jedoch im allgemeinen *stärker* als die erste Färbung. Wiederholte Färbung und Entfärbung bewirken weitere Zunahmen der Färbbarkeit, bis nach einer bestimmten Anzahl von Wiederholungen ein stationärer Zustand maximaler Färbbarkeit eintritt[1]), der zeitlich unbegrenzt haltbar zu sein scheint.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Färbungseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle bei wiederholter Ultraviolettfärbung und lichtelektrischer Entfärbung von der Dauer der färbenden Ultraviolettbestrahlung.

k_u, k_e Absorptionskoeffizienten im Bandenmaximum bei 465 mμ in 10^{-3} mm^{-1} der unerregten bzw. der vollerregten Färbung; sp. E. spezifische Erregung $(k_u - k_e)/k_u$ in Prozent; HB. Halbwertsbreite der unerregten Färbungsbande in mμ.

Dauer der Ultraviolettbestrahlung in Min.	Färbungs-Daten	Nummer der Färbungen										Mittelwerte		Zunahme von k_u
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	sp.E.	HB.	
3	k_u	24	30	33	35	39	42,5	44	46	48	45,5			24
	k_e	21	26,5	29,5	31	34	38	39	40,5	42	41			
	sp. E.	12,5	11,7	10,6	11,4	12,8	10,6	11,4	11,9	12,5	10,0	11,5		
	HB.	86	87	85	84	85,5	85	86	85,5	84	85		85,3	
6	k_u	39	51	59	63	66	69	70,5	71	70				32
	k_e	35	45,5	53	56	59	61	63	62	62				
	sp. E.	10,3	10,8	10,2	11,1	10,6	11,7	10,6	12,9	11,4		11,1		
	HB.	85	86	84	87,5	86	84	84	86	85			85,2	
12	k_u	48	60	70	73	76	78	78	79					31
	k_e	43	53	62	65	66	69	68	70					
	sp. E.	10,5	11,7	11,4	11	13,4	11,5	12,8	11,4			11,7		
	HB.	85,5	84	85,5	84,5	83,5	86,5	85	86				85,0	
18	k_u	56	68	78	80	81	80,5	81						25
	k_e	50	60,5	70	70,5	72	70,5	71						
	sp. E.	12	11	10,3	11,9	11,1	12,5	12,3				11,6		
	HB.	86	85	84,5	86,5	87,5	86,5	86					86,0	
24	k_u	58	71	81	85,5	85								27
	k_e	51,5	64	72	75	75,5								
	sp. E.	11,2	9,9	11,1	12,9	11,2						11,3		
	HB.	86	84	84	85,5	85							84,9	

[1]) Die Auffindung dieser Erscheinung geht auf eine Versuchsreihe von H. Schubert (1931) zurück.

Die Abhängigkeit der Anzahl dieser Wiederholungen von der benutzten färbenden Ultraviolettdosis ist in Tabelle 1 für 5 verschiedene Bestrahlungsdauern an fünf gleichartigen Kristallplättchen bestimmt. Man erkennt, daß Halbwertsbreite und spezifische Erregung der Färbungsbande unverändert bleiben, so daß zur Kennzeichnung der Erscheinung die Angabe des Absorptionskoeffizienten k_u der unerregten Färbung im Maximum der Färbungsbande bei 465 mμ (Mittelwerte aus je fünf Messungen) ausreichend ist. Der Anstieg der unerregten Maximalabsorption mit der Bestrahlungsdauer ist für die ursprünglichen Färbungen und die fünf

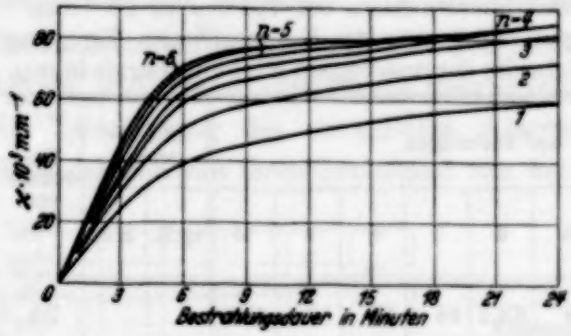


Fig. 2.
Zeitlicher Anstieg der Ultraviolettfärbung eines synthetischen Steinkristalls (S 2) nach mehrmaliger Färbung und Entfärbung.

nächsten Wiederholungen in Fig. 2 wiedergegeben, ebenso die Hüllkurve des stationären Endzustandes. Die *relative* Gesamtzunahme der Färbbarkeit ist für geringe Bestrahlungsdauern am größten und beträgt für 3 Minuten etwa 100%. Das Maximum der *absoluten* Färbungsabsorptionszunahme wird zwischen 6 und 9 Minuten Bestrahlungsdauer erreicht, d. h. für die Zeiten, von denen ab das Umbiegen der Kurven der Fig. 2 eintritt; überdies sei hervorgehoben, daß für Bestrahlungsdauern größer als 6 Minuten die Kurven $n = 1$ bis $n = 4$ (Fig. 2) praktisch als Parallelkurven verlaufen.

Die photochemische Entstehung und die lichtelektrische Beseitigung von Farbzentren stellen demnach im allgemeinen *nicht* einander genau entsprechende Gegenprozesse dar. Da die zugrunde liegenden Elementarvorgänge an sich zweifellos exakt gegenläufige sind, müssen die beobachteten irreversiblen Veränderungen mit *Verschiedenheiten und Verschiebungen der Orte der Entstehung und der Zerstörung der einzelnen Farbzentren im Kristallinnern* zusammenhängen. In Verbindung damit ist es ohne weiteres verständlich, daß die gefundenen maximalen Färbbarkeitszunahmen nicht allein durch die Gesamtheit der *auffallenden* Ultraviolettquanten bestimmt wird, was am unmittelbarsten aus dem Ansteigen des Produktes aus Bestrahlungsdauer und Anzahl der zur Erreichung des Endzustandes erforderlichen Färbungen mit zunehmender Bestrahlungsdauer hervorgeht (Tabelle 1).

Aus dem Gesamtverlauf der Färbungskurven der Fig. 2 ist vielmehr deutlich, daß es tatsächlich auf örtliche Besonderheiten bereits gebildeter Farbzentren ankommt: Dem steilen Anfangsverlauf der Färbungskurven entsprechen die gegen die entfärbenden Bestandteile des Funkenlichtes unempfindlicheren Farbzentren, dem flachen Weiterverlauf dagegen leicht entfärbbare Zentren[1]); die Zunahme der Färbbarkeit ist demnach im wesentlichen mit der *Umwandlung leicht zerstörbarer in schwerer zerstörbare Farbzentren* gleichbedeutend — der Endzustand entspricht dem hierbei erzielbaren Optimum.

Die neuerliche Färbung der in ihren Endzustand versetzten Kristallplättchen der Tabelle 1 mit den ihnen zugehörenden Bestrahlungsdauern 3, 12, 18 und 24 Minuten (der 6 Minuten-Kristall war in der Zwischenzeit zerstört worden), ergab nach zweieinhalb- bzw. dreimonatiger Lagerung, daß ihr Endzustand unverändert erhalten war. Es ist demnach möglich, eine „photochemisch-lichtelektrische Alterung" von Schmelzflußkristallen vorzunehmen, die mit der selbsttätigen, in Zimmertemperatur sehr langsam verlaufenden „thermischen Alterung" der Kristalle wesensgleich sein dürfte und deren Zeitbedarf erheblich abzukürzen erlaubt.

§ 4. Ultraviolettfärbung und Röntgenfärbung des Kristallmaterials. Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche über den Einfluß wiederholter Färbung und Entfärbung des Kristallmaterials auf seine Färbbarkeit wurden auf Färbungen durch Röntgenbestrahlung ausgedehnt, da hiermit wesentlich andersartige Entfärbungsbedingungen verknüpft sind als mit unzerlegtem Al-Funkenlicht. Die Röntgenbestrahlung der Kristalle erfolgte in genügend homogenem Strahlenbündel mit Kupferstrahlung von 58,5 kV bei 9 mA in genau reproduzierbarem Abstand von 10,5 cm vom Röhrenfenster. Vergleichsversuche mit Ultraviolettbestrahlung ergaben für die hier untersuchten „gut" färbbaren Kristalle, daß zur Erzielung übereinstimmender Absorptionskoeffizienten im Maximum der Färbungsbande mit Röntgenlicht etwa halb so große Bestrahlungsdauern erforderlich waren als mit Funkenlicht.

Die zu Tabelle 1 analoge Versuchsreihe ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Wiederum erweisen sich die Spektralverteilungen, gekennzeichnet durch die Halbwertsbreite der Färbungsbande, und die spezifischen Erregungen innerhalb der Fehlergrenzen als unveränderlich. Auch hier findet sich nach wiederholter Färbung und Entfärbung eine Zunahme der Färbbarkeit, diese ist aber nur gering und der stationäre Endzustand wird so rasch

[1]) Vgl. dazu auch H. J. Schröder, a. a. O., insbesondere § 6.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Färbungseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle bei wiederholter Röntgenfärbung und lichtelektrischer Entfärbung von der Dauer der färbenden Röntgenbestrahlung.

Bezeichnungen wie in Tabelle 1.

Dauer der Röntgenbestrahlung in Min.	Färbungsdaten	Nummer der Färbungen					Mittelwerte von		Zunahme von k_u
		1	2	3	4	5	sp. E.	HB.	
5	k_u	34	36,5	38	39	38			5
	k_e	30	33	34	34	33			
	sp. E.	11,7	10,5	10,5	12,8	13,1	11,7		
	HB.	85,5	87	84,5	86	85		85,6	
10	k_u	68,5	71	70	71,5				3
	k_e	61	64	63,5	64				
	sp. E.	11	12,7	9,2	10,5		10,9		
	HB.	85,5	86	84	85			85,2	
20	k_u	108	109	108					0
	k_e	97	97,5	96					
	sp. E.	10,2	10,6	11,1			10,6		
	HB.	86,5	85	87				86,1	
30	k_u	120	118,5						0
	k_e	107	105						
	sp. E.	10,8	11,4				11,1		
	HB.	84,5	86					85,2	
40	k_u	125	126,5						1,5
	k_e	111	112						
	sp. E.	11,2	11,5				11,4		
	HB.	86	86,5					86,2	

erreicht, daß er für größere Bestrahlungsdauern bereits bei erstmaliger Färbung verwirklicht ist. Die Färbungskurven der ersten beiden Färbungen sind in Fig. 3 dargestellt; die zweite Kurve entspricht praktisch bereits der Hüllkurve von Fig. 2 und die Lage der Röntgenkurve $n = 1$ zu dieser Hüllkurve ähnelt etwa jener der Ultraviolettkurve $n = 6$ zur Hüllkurve der Fig. 2.

Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei Ultraviolettfärbung, doch bewirkt nach dem eingangs dieses Abschnittes Gesagten, die Röntgenbestrahlung offenbar eine sehr viel raschere Einstellung des Endzustandes

als das Funkenlicht. Da die Röntgenquanten 10000mal mehr Energie besitzen als für den photochemischen Elementarvorgang notwendig ist, sind bei der Röntgenfärbung örtlich vorübergehend sehr viel größere Energiebeträge verfügbar, als sie zu beliebigen Umlagerungen von Bausteinen im Kristallinneren erforderlich wären. Solche Umlagerungen

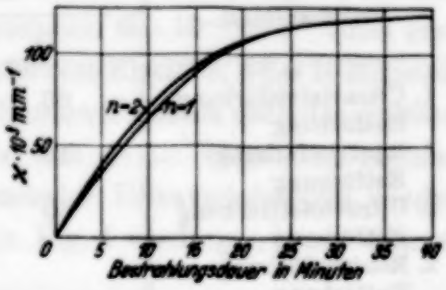


Fig. 3.
Zeitlicher Anstieg der Röntgenfärbung eines synthetischen Steinsalzkristalls (S 2) bei erstmaliger Färbung sowie nach Entfärbung und neuerlicher Färbung.

können also bereits während der Zersplitterung eines Röntgenquants in kleinere Energiebeträge eintreten, so daß die schließlich erfolgenden photochemischen Elementarprozesse in Kristallgebieten vor sich gehen können, die durch die Röntgenbestrahlung bereits weitgehend verändert wurden.

Diese Veränderungen des Kristallbaues könnten, wie im vorigen Abschnitt, eine Annäherung an einen stabileren Bauzustand des Kristalles darstellen, wegen des verfügbaren großen Energieüberschusses ist es aber auch denkbar, daß die Röntgenbestrahlung Zerstörungen im Kristallinnern hervorruft, so daß *der durch Röntgenbestrahlung erzielte stationäre Endzustand einen Zustand maximaler Störung des Kristallbaues* darstellen würde. Für das Zutreffen dieser letzteren Möglichkeit sprechen die Ergebnisse an schwer oder überhaupt nicht mit Ultraviolett färbbaren Schmelzflußkristallen, die sich mit Röntgenstrahlen färben ließen und für die zwei Beispiele in Tabelle 3 angegeben sind.

Hier wird merkliche Ultraviolettfärbbarkeit überhaupt erst durch vorangegangene Röntgenbestrahlung erzeugt, so daß eine grundsätzliche Verschiedenheit der beiden Bestrahlungswirkungen unmittelbar ersichtlich ist. Aus beiden Versuchsreihen der Tabelle 3 geht ferner hervor, daß gegen die vorangegangene Röntgenbestrahlung verdoppelte bzw. vervierfachte Dauer der Ultravioléttbestrahlung, ungleich den gut färbbaren Kristallen, keineswegs eine annähernd gleiche oder noch gesteigerte Färbbarkeit ergibt, sondern eine gegen die Röntgenfärbbarkeit deutlich herab*gesetzte Färbbarkeit.* Als Annäherung an einen Gleichgewichtszustand des Kristalls aufgefaßt, bedeutet diese Herabsetzung tatsächlich das Bestehen einer allgemeinen *Störung des Kristallbaues als Ergebnis der vorangegangenen Röntgenbestrahlung.*

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Färbungseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle von abwechselnder Ultraviolett- und Röntgenbestrahlung.

k_u Absorptionskoeffizient der unerregten Färbung bei 465 mμ in 10^{-3} mm^{-1}.
t Dauer der färbenden Bestrahlung in Minuten.

Vorbehandlung	Kristall A		Kristall B	
	t	k_u	t	k_u
1. Ultraviolettfärbung	60	~10	30	~ 0
Entfärbung		0		0
1. Röntgenfärbung	15	66	15	61
Entfärbung		0		0
2. Ultraviolettfärbung	60	32	30	10
Entfärbung				0
2. Röntgenfärbung			60	169
Entfärbung				0
3. Ultraviolettfärbung			30	26

Während wiederholte Ultraviolettfärbung und Entfärbung nach den Resultaten des vorigen Abschnittes zu einem *Gleichbleiben* oder einer *irreversiblen Verminderung* der geringen, die Färbung ermöglichenden strukturempfindlichen Absorption des Kristalls im kürzestwelligen Luftultraviolett führen sollten, müßten die durch Röntgenbestrahlung verursachten Zerstörungen eine *Zunahme* dieser Absorption zur Folge haben, die durch Wärmebehandlung (selbsttätige oder künstliche „Alterung") des Kristallmaterials rückgängig zu machen sein sollte. Diese *Zunahme der Ultraviolettabsorption durch Röntgenbestrahlung* und ihre thermische Beseitigung sind in der Tat schon vor einigen Jahren von A. Arsenjewa durch Absorptionsmessungen gefunden worden[1]).

§ 5. Lichtelektrische Entfärbung von Schmelzflußkristallen. Im vorangehenden, insbesondere in § 3, wurde die Gestalt der Färbungskurven sowie die Steigerungsfähigkeit der Färbbarkeit der Kristalle darauf zurückgeführt, daß mit zunehmender Bestrahlungsdauer immer mehr leicht zerstörbare Farbzentren gebildet werden, die durch wiederholte Färbung und Entfärbung in schwerer entfärbbare Farbzentren verwandelt werden. Diese Ergebnisse können durch quantitative Verfolgung des entsprechend verlangsamten lichtelektrischen Entfärbungsvorganges nach wiederholter Färbung und Entfärbung am gleichen Kristall überprüft und bestätigt werden. Hierzu wurde entweder unzerlegtes Bogenlampenlicht oder Monochromatorlicht der Wellenlänge 465 mμ des Maximums der Farbzentren-Absorptionsbande benutzt. In allen Fällen zeigte sich, daß Spektral-

[1]) A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. **57**, 163, 1929, insbesondere Fig. 4.

verteilung (Halbwertsbreite) und spezifische Erregbarkeit auch in allen Stufen der Entfärbung unverändert bleiben, so daß auf die diesbezüglichen zeitraubenden Versuche nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Die unmittelbarste Bestätigung würde sich ergeben, wenn man etwa am Beispiel der Fig. 2 die Entfärbungskurven für drei miteinander übereinstimmende Kristallfärbungen verschiedenster Entstehungsweise vergleichen würde, z. B. für die Maximalabsorption $60 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mm}^{-1}$ eines erstmalig durch 25 Minuten mit Ultraviolett gefärbten Kristalls, eines 10 Minuten-Kristalls nach der zweiten und eines 4,5 Minuten-Kristalls nach der sechsten Färbung. Aus Zeitmangel mußten wir uns damit begnügen, einzelne nacheinander entfärbte und mit zunehmender Ultravioletts dosis wiedergefärbte Kristalle zu untersuchen. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Kurven

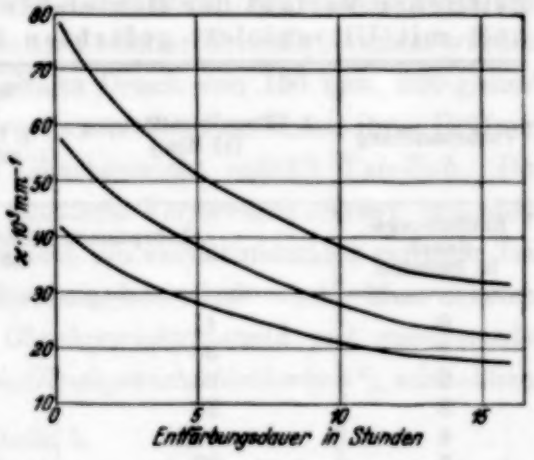


Fig. 4.
Zeitliche Abnahme der Ultraviolettfärbung eines synthetischen Steinsalzkristalls (S 2) durch lichtelektrische Entfärbung. Untere Kurve: erstmalige 10 Min.-Färbung; mittlere Kurve: nach Entfärbung und 20 Min.-Färbung; obere Kurve: nach neuerlicher Entfärbung und 25 Min.-Färbung.

beziehen sich auf ein Kristallplättchen, dessen Entfärbung nach jedesmaliger Färbung bzw. Wiederfärbung mit 12, 20 und 25 Minuten Ultravioletts bestrahlung untersucht wurde. Wegen des früher hervorgehobenen Parallelverlaufs der Kurven $n = 1$ bis $n = 4$ in Fig. 2 für derartige Bestrahlungsdauern darf man damit rechnen, daß die Zunahme an schwer entfärbbaren Zentren im wesentlichen die gleiche ist, wie wenn auch die zweite und dritte Färbung nur mit 12 Minuten-Bestrahlung erfolgt wären; die erhaltenen Absorptionskoeffizienten für 465 mμ von 41, 56,5 und $78 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mm}^{-1}$ können den Ergebnissen von Fig. 2 und Tabelle 1 bei 12 Minuten für $n = 1$ 18 Minuten für $n = 2$ und 24 Minuten für $n = 3$ tatsächlich mit genügender Annäherung zugeordnet werden.

Der steile Anfangsabfall der Entfärbungskurven der Fig. 4 betrifft die leichtest entfärbbaren Farbzentren; er folgt für die drei Kurven mit guter Annäherung dem gleichen Zeitgesetz, so daß, wie nach den parallelen Färbungskurven der Fig. 2 zu erwarten stand, anfangs wirklich *gleichartige*

Zentren zur Entfärbung gelangen. Im weiteren Verlauf ist dies jedoch nicht mehr der Fall, die Kurven können durch Parallelverschiebung längs der Zeitachse *nicht* miteinander zur Deckung gebracht werden, wie am besten aus den direkt gemessenen Absorptionskoeffizienten zu entnehmen ist (Tabelle 4). Aus dem immer mehr verlangsamten Abklingen der gleichen Anzahl von Farbzentren geht hervor, daß mit zunehmender Wiederholung von Färbung und Entfärbung tatsächlich eine *Vermehrung der schwerer entfärbbaren Zentren* eintritt, die mit wachsender Entfärbungsdauer immer auffälliger wird. *Die Entfärbungseigenschaften einer bestimmten Anzahl von Farbzentren sind demnach auch für den gleichen Kristall im allgemeinen verschieden und von ihrer Vorgeschichte abhängig.*

Tabelle 4.
Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung eines wiederholt mit Ultraviolett gefärbten synthetischen Steinsalzkristalls.

Vorbehandlung	1. Ultraviolettfärbung (12 Min.)	Wie nebenstehend, völlig entfärbt, 2. Ultraviolettfärbung (20 Min.), 4-stündige Entfärbung	Wie nebenstehend, völlig entfärbt, 3. Ultraviolettfärbung (25 Min.), 9-stündige Entfärbung
Entfärbungsdauer in Stunden	Absorptionskoeffizienten der unerregten Färbung bei 465 mμ in 10^{-3} mm^{-1}		
0	41	41	41
1	38	38,5	39
2	35	36	36
3	32	33,5	—
4	29,5	—	33,5
5	28	29,5	—
6	26,5	27	32
7	25	26,5	31,5

Die Vornahme der Entfärbung mit Bogen- oder Monochromatorlicht gab keinerlei wesentliche Verschiedenheiten, wie wegen der Einheitlichkeit der Färbungsbande[1]) auch nicht anders zu erwarten war. Ebenso u[n]wesentlich für die *Entfärbungs*eigenschaften zeigte sich, ob die Färbu[ng] durch Ultraviolett- oder durch Röntgenbestrahlung erzeugt worden wa[r].

§ 6. Anwendungen auf plastisch verformte Kristalle. Bei der Untersuchung der photochemischen Eigenschaften plastisch deformierter Kristalle hat man zu unterscheiden zwischen Kristallen, die im ungefärbten, und solchen, die im gefärbten Zustande verformt wurden[2]). Im folgenden wurde nur je eine von diesen beiden Möglichkeiten geprüft, die jedesmal besonders angegeben ist.

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930. — [2]) Vgl. A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 22, 46; H. J. Schröder, a. a. O., § 5.

Abweichend von den vorangehenden, wurden diese Versuche an Schmelzflußkristallen aus Kahlbaum-NaCl („S 4") angestellt, deren Färbungen indes mit denen des früheren Kristallmaterials praktisch übereinstimmende Absorptionsverteilung und spezifische Erregbarkeit aufweisen und die auch hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften keine wesentlichen Unterschiede davon zeigen[1]).

A. Prüfung auf photochemisch-lichtelektrisches Gleichgewicht. Nach dem in § 3 beschriebenen Verfahren wiederholter Färbung und Entfärbung ist eine bestimmte Anzahl (N) von Färbungen erforderlich, um die „photochemisch-lichtelektrische Alterung" eines Kristallmaterials auszuführen und seinen Gleichgewichtszustand einzustellen. Wird dieser Gleichgewichtszustand durch plastische Verformung des Kristallmaterials beeinflußt?

Für die Schmelzflußkristalle S 4 und jedesmalige Ultraviolettbestrahlung von 15 Minuten ergab sich $N = 4$. Je zwei solcher Kristallplättchen wurden hierauf *im entfärbten Zustande* mit einem Druck von 150 bzw. 300 g/mm² senkrecht zur Würfelebene plastisch verformt. Die Ergebnisse ihrer Prüfung auf photochemisch-lichtelektrisches Gleichgewicht enthält Tabelle 5. *Der Gleichgewichtszustand wird durch die plastische Verformung zerstört*, trotzdem bei den angewendeten Verformungen erst ein verhältnismäßig geringer Teil des Kristallvolumens durch die Verformung beeinflußt wird. Man erkennt ferner, daß *die Abweichung vom Gleichgewichtszustand mit zunehmender Verformung größer wird* und *ebenso die Gleichgewichtsfärbbarkeit*[2]), schließlich,

Tabelle 5.
Anzahl der erforderlichen Färbungen und Entfärbungen, um den durch plastische Druckverformung zerstörten photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewichtszustand wieder einzustellen.
Schmelzflußkristalle S 4.

Dauer der jedesmaligen Ultraviolett-bestrahlung in Min.	Verformungsdruck 150 g/mm²		Verformungsdruck 300 g/mm²	
	Anzahl der Färbungen N	Absorptionskoeffizient für 465 mμ im neuen Gleichgewicht	Anzahl der Färbungen N	Absorptionskoeffizient für 465 mμ im neuen Gleichgewicht
10	5	$106 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1}	7	$131 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1}
15	4	125	6	153

[1]) Siehe H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932, Tabelle 2. — [2]) Bisher war von den mit diesen Fragen beschäftigten Autoren allein die Zunahme der Färbbarkeit durch *einmalige* Färbung plastisch verformter Kristalle nachgewiesen. Zur Beurteilung der starken Färbbarkeitszunahme im Gleichgewichtszustand gegenüber der erstmaligen Färbung vgl. man die eingehenden Daten an S 4-Kristallen bei H. J. Schröder, a. a. O., Fig. 10, 11, wo insbesondere Angaben über 10 min-Färbung nach 300 g/mm²-Verformung mitgeteilt sind.

daß auch hier (vgl. Tabelle 1) die Anzahl der zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes notwendigen Färbungen mit zunehmender Bestrahlungsdosis abnimmt. Die Spektralverteilung der Färbungen blieb bei den vier Versuchsreihen der Tabelle 5 unverändert, die spezifische Erregung ist innerhalb jeder Versuchsreihe konstant, nimmt aber mit steigendem Verformungsdruck ab[1]).

B. Entfärbungsgeschwindigkeit. Nach den vorstehenden Ergebnissen und den Folgerungen der §§ 3 und 5 sind unter den Farbzentren eines im verformten Zustande *erstmals* gefärbten Kristalls zahlreiche leicht entfärbbare Zentren anzunehmen. Es wurde geprüft, ob die Menge dieser Zentren von der eines *unverformten* Kristalles durch Entfärbungsmessungen unterschieden werden kann. Hierzu dienten Paare von gleichartigen, *nicht* ins photochemisch-lichtelektrische Gleichgewicht gebrachten Kristallplättchen, von denen das eine unverformt blieb, das andere eine Druckverformung mit 200 g/mm² erhielt. Die beiden Plättchen wurden hierauf so gefärbt, daß ihre Absorptionskoeffizienten für 465 mμ möglichst nahe übereinstimmten, in einem Falle mit Ultraviolett, in einem zweiten mit Röntgenlicht. Tabelle 6 und Fig. 5 zeigen, daß für beide Färbungsarten *das verformte Plättchen stets die größere Entfärbungsgeschwindigkeit aufweist, unter gleich vielen Farbzentren also die größere Menge von leicht entfärbbaren Zentren besitzt.*

Tabelle 6.

Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung unverformter und gleichartiger verformter Steinsalz-Schmelzflußkristalle S 4 mit möglichst gleich vielen Farbzentren.

Entfärbungsdauer in Stunden	Absorptionskoeffizienten bei 465 mμ in 10^{-3}mm^{-1}			
	Ultraviolettfärbung		Röntgenfärbung	
	unverformt	verformt	unverformt	verformt
0	95,5	97	124	119
1	76	69	84	76
2	64	54	69	60,5
3	58	47,5	61	52
4	55	45	58	48
5	51	40,5	54	46

C. Rotverschiebung der Färbungsbande bei starken Verformungen. Im Gegensatz zu den unter *A.* und *B.* beschriebenen Versuchen wurde hier die plastische Druckverformung *bereits gefärbter* Kristalle untersucht. Da schon von der sehr niedrig (~ 40 g/mm²) gelegenen „photochemischen Elastizitäts-

[1]) Vgl. H. J. Schröder, a. a. O., Tabelle 3, sowie unten, Tabelle 7.

grenze“[1]) aufwärts eine mit der Verformung zunehmende Zerstörung von Farbzentren eintritt, wurden möglichst tiefe Anfangsfärbungen benutzt und diese durch Röntgenbestrahlung hergestellt[2]). Wegen der schon mehrfach festgestellten Unveränderlichkeit der Spektralverteilung bei geringen Verformungsdrucken begannen die Versuche bei 500 g/mm², um bei

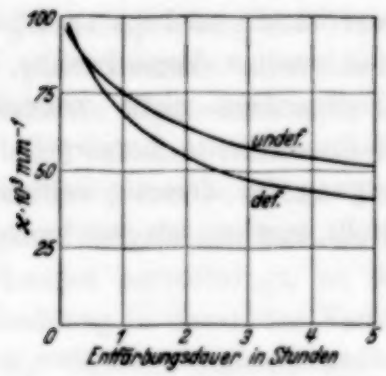


Fig. 5.

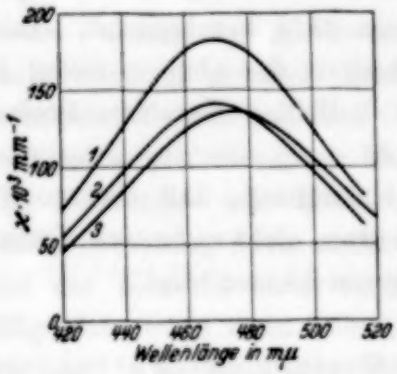


Fig. 6.

Fig. 5. Vergleich des Zeitverlaufes der lichtelektrischen Entfärbung eines undeformierten und eines plastisch deformierten Kristallspaltstückes mit nahezu übereinstimmender Anfangsfärbung.

Fig. 6. Spektralverteilung der Röntgenfärbung eines synthetischen Steinsalzkristalls (S 4 nach verschiedenen Verformungsdrucken. 1 unverformt, 2 mit 1000 g/qmm verformt, 3 mit 3000 g/qmm verformt.

3000 g/mm² so nahe an die Druckfestigkeitsgrenze des Steinsalzes[3]) heranzukommen, daß eine Steigerung darüber hinaus ohne völlige Zerstörung der Versuchsplättchen nicht möglich ist. Die geprüften röntgengefärbten S 2-Kristalle ergaben keine nachweisbaren Veränderungen[2]). Zwei an S 4-Kristallen angestellte Versuchsreihen bringen Tabelle 7 und Fig. 6.

Die plastische Verformung bewirkt eine Rotverschiebung der Färbungsbande, die offenbar mit zunehmendem Verformungsdruck ansteigt und *an der Druckfestigkeitsgrenze bei* 3000 g/mm² 9 bis 10 mμ *beträgt.* Davon abgesehen verhalten sich die Färbungen durchaus normal; sie sind „erregbar“ und bei Lichtabschluß tagelang beständig (nach drei Tagen

---

[1]) H. J. Schröder, a. a. O., Fig. 9 (Kristall S 4). — [2]) Beides erwies sich später als nicht erforderlich, wie im Anschluß an diese Versuche durch die nachfolgende Arbeit von E. Poser gezeigt wurde. Die Röntgenbestrahlung ist wegen der zunehmenden Labilisierung des Kristallbaues (§ 4) sogar schädlich; die unten in Tabelle 7 beschriebene Rotverschiebung der Färbungsbande ist wohl nur aus diesem Grunde an röntgengefärbten S 2-Kristallen von uns nicht erhalten worden. Ihr Nachweis an *ultraviolett*gefärbten S 2-Kristallen bereitete E. Poser keine Schwierigkeiten. — [3]) W. Voigt, Ann. d. Phys. **4**, 589, 1901, gibt dafür „ungefähr 300 kg/cm²“ an, unsere Versuche zeigten, daß sie etwas darüber gelegen ist.

geprüft). Die Halbwertsbreite der Färbungsbande scheint bei den höchsten Verformungen etwas anzusteigen. Die Abnahme des maximalen Absorptionskoeffizienten und der spezifischen Erregung ist bis 1000 g/mm² erheblich, von da bis 3000 g/mm² dagegen wesentlich verlangsamt. Die Gesamtzahl der bis 3000 g/mm² zerstörten Farbzentren beträgt in beiden Versuchsreihen 25%, auch die spezifische Erregung wird in beiden Fällen um etwa 25% herabgesetzt. Bemerkenswert ist die niedrige spezifische Erregbarkeit der abnorm tiefen Färbung der zweiten Versuchsreihe, die durch kolloides Zusammenflocken von Farbzentren nicht wesentlich gefälscht war, wie aus ihrer normalen Halbwertsbreite hervorgeht; es scheint demnach, daß die spezifische Erregung für derartig zahlreiche Farbzentren nicht mehr eine Konstante darstellt, sondern mit zunehmender Absorption kleiner wird.

Tabelle 7.

Beeinflussung der Färbungseigenschaften röntgengefärbter synthetischer Steinsalzkristalle S 4 durch plastische Druckverformung senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur.

Versuchsreihe Nr.	Druck in g/mm²	Wellenlänge des Absorptionsmaximums in mμ; Meßgenauigkeit ±2,5 mμ	Halbwertsbreite der unerregten Bande in mμ; Meßgenauigkeit ±1,5 mμ	Maximale Absorptionskoeffizienten k in 10^{-3} mm^{-1}		Spezifische Erregung in %
				unerregt	vollerregt	
1	0	466	85	182	162	11,0
	1000	469	86	141	129	8,5
	2000	471	91	135	125	7,4
	3000	476	89	136	125	8,1
2	0	465	86	643	591	8,1
	1000	466	87	520	487	6,4
	2000	472	87	497	465	6,4
	3000	474	89	482	452	6,2

Nach Podaschewsky soll ein Einfluß plastischer Verformung auf die Spektralverteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit röntgengefärbter natürlicher Steinsalzkristalle von ähnlicher Art, wie der hier gefundene, bestehen und Verschiebungen des Maximums von 465 mμ bis zu 500 mμ zur Folge haben[1]). Wie bereits von Schröder hervorgehoben wurde, unterliegt der Übergang von den elektrischen Beobachtungen zum optischen Absorptionsverlauf gewissen Bedenken[2]), deren Tragweite für die dortigen Ergebnisse aus den Angaben von Podaschewsky nicht ersichtlich ist. So große Verschiebungen (35 mμ!), wie sie Podaschewsky angibt,

[1]) M. N. Podaschewsky, ZS. f. Phys. **65**, 799, 1930. — [2]) Vgl. dazu N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932, und neuerdings N. Kalabuchow, ebenda **80**, 534, 1933.

hätten — wenn reell — bei den prinzipiell viel einfacheren Absorptionsmessungen dieser Arbeit nicht unbemerkt bleiben können; in der Tat zeigt sich, daß die spärlichen, bei Podaschewsky gezeichneten Meßpunkte zur eindeutigen Festlegung der Spektralverteilung gar nicht ausreichen und ebensogut mit viel geringeren Bandenverschiebungen vereinbar wären.

§ 7. Besprechung der Versuchsergebnisse. Durch den Nachweis, daß sich photochemisch oder durch Röntgenbestrahlung gefärbte Steinsalzkristalle im allgemeinen nicht im „photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewicht" befinden, dürfte ein Faktor ermittelt sein, der viel zur Unübersichtlichkeit des zeitlichen Verlaufes der Färbungs- und Entfärbungsvorgänge beigetragen hat; da jede färbende Strahlung auch entfärbende Wirkungen hervorbringt, ist der Zustand des Kristalls unter färbender Bestrahlung in dauernder Veränderung begriffen, wenn nicht von Anfang an der Gleichgewichtszustand vorgelegen hat. Das Ziel einer wechselseitig eindeutigen Verknüpfung der zeitabhängigen Färbungseigenschaften mit der Beschaffenheit und räumlichen Verteilung der Kristallbaufehler kann jedenfalls erst erreicht werden, wenn die Bezugnahme auf einen strukturell exakt oder doch zumindest statistisch unveränderlichen Kristallzustand ermöglicht ist.

Wie bereits oben (§ 3) angedeutet, müssen die eine Einstellung des photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewichtszustandes bewirkenden Elementarprozesse durch eine *örtliche Verschiedenheit der Entstehung und Beseitigung von Farbzentren* gekennzeichnet sein. Sie müssen deutlich *unterschieden* werden von dem für die zeitlichen Färbungseigenschaften gleichfalls wesentlichen *Vorgang der lichtelektrisch bewirkten Ortsveränderung von Farbzentren*, der erstmals in Verbindung mit der „lichtelektrischen Koagulation" der Farbzentren von Rexer erkannt[1]) und später durch Versuche von Stasiw ohne dies Zusammenflocken durch Wanderung von Farbzentren im elektrischen Felde sichtbar gemacht wurde[2]). Hierfür ist das Vorhandensein von Farbzentren erforderlich, wogegen die zum photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewichtszustande führenden Veränderungen letztlich den *ungefärbten* Kristall betreffen und bei den oben geschilderten Ergebnissen durch die Erzeugung, Ortsveränderung und Beseitigung von Farbzentren nur *vermittelt* werden.

---

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932; A. Smekal, ebenda S. 204. — [2]) O. Stasiw, Göttinger Nachr. 1932, II, Nr. 26; E. Rexer, ZS. f. Phys. **86**, 1, 1933.

Für die von den Versuchsergebnissen geforderte örtliche Verschiedenheit der Entstehung und Beseitigung von Farbzentren bestehen anscheinend bereits im einfachsten Falle, bei photochemischer Entstehung durch Absorption von Luftultraviolett, mehrere Möglichkeiten. Zunächst sei hervorgehoben, daß aus dem Fehlen einer *meßbaren* Elektrizitätsbewegung während der Färbung bisher eine unmittelbare Nachbarschaft des elektronenliefernden Anions mit dem durch Elektronenanlagerung in das Farbzentrum (Natriumatom) übergehenden Kation gefolgert worden ist. Diese einfache Möglichkeit braucht aber in zahlreichen Fällen nicht zuzutreffen. Wie eingangs (§ 1) erinnert, muß man unerregte Farbzentren in den Baufehlern mit Stellen energetisch stabilster Elektronenanlagerung in Verbindung bringen; findet die photochemisch wirksame Ultraviolettabsorption an anderen Stellen statt, so wird also notwendig eine geringe örtliche Verschiedenheit des seines Elektrons beraubten Anions (Chloratoms) von dem neugebildeten Farbzentrum (Natriumatom) zustandekommen — wohl fast stets innerhalb des gleichen Baufehlers, so daß die begleitende Elektrizitätsbewegung geringfügig bleibt. Wird durch lichtelektrisch wirksame Einstrahlung in die Färbungsbande, etwa mit $\lambda = 465\ \mathrm{m}\mu$, ein Farbzentrenelektron abgetrennt, so vermag es, eine gut meßbare Elektrizitätsbewegung verursachend, durch regelmäßige Gittergebiete hindurchzulaufen und durch Anlagerung an einen günstig gelegenen Baufehler der Nachbarschaft ein neues, vom Chloratom nun recht weit entferntes Farbzentrum zu bilden (lichtelektrische Ortsverschiebung des Farbzentrums). Kehrt dieses oder ein anderes Elektron schließlich einmal zum entstandenen Chloratom zurück, so scheidet es für die Farbzentrenbildung aus und es tritt Entfärbung ein. Man erkennt nun, daß die strukturelle Beschaffenheit der Baufehler nach all diesen Vorgängen dann und nur dann unverändert geblieben ist, wenn die intakten Farbzentren (Natriumatome) und ebenso die Chloratome innerhalb der Baufehler keine *irreversiblen Wanderungsvorgänge* ausführen.

Die oben berichteten Beobachtungsergebnisse (§ 3) sind demnach als Beweis dafür anzusehen, *daß die photochemisch entstandenen Natrium- oder Chloratome oder beide zugleich innerhalb der Baufehler von Nichtgleichgewichtskristallen nach stabileren Stellen abwandern*, während Gleichgewichtskristalle dadurch zu kennzeichnen sind, daß derartige Wanderungen nicht mehr eintreten oder im statistischen Gesamtergebnis einander aufheben. Es liegt auf der Hand, daß solche *Umlagerungsvorgänge von Kristallbausteinen eines Ionenkristalls im unelektrischen Zustande mit viel geringerem thermischen Energieaufwand möglich sind als im Ionenzustande*, womit

die große Beschleunigung der „photochemisch-lichtelektrischen" gegenüber der „thermischen" „Alterung" des Kristallmaterials ohne weiteres einleuchtend wird.

Die Möglichkeit thermisch bedingter Wanderungsvorgänge von Natriumatomen in Baufehlern erscheint durch das thermische und lichtelektrische Zusammenflocken von Farbzentren zu kolloiden Natriumteilchen hinlänglich gesichert. Für eine thermisch bedingte Abwanderung von Halogenatomen in Baufehlern ist gleichfalls bereits eine Reihe von Anhaltspunkten vorhanden [meßbare Elektronenwanderung bei Entfärbung gegenüber unmeßbarer bei der Färbung; Fehlen innerer Adsorption des Halogens in Zimmertemperatur; stärkere Entfärbung in Tieftemperatur, wo eine stärkere Halogenadsorption begünstigt ist[1])]. Es scheint demnach, daß beide Atomarten an den photochemisch-lichtelektrischen Stabilisierungsvorgängen aktiv beteiligt sein können.

Die *Ergebnisse an plastisch deformierten Kristallen* zeigen, daß nunmehr *vier* verschiedene photochemisch festgestellte Baufehlereffekte der plastischen Verformung unterschieden werden können:

I. An Baufehlern des unverformten Kristalls:

1. *Zerstörung von Farbzentren*, im homogenen Druckversuch bis zu 25%.

2. *Rotverschiebung der Absorptionsbande der unzerstört gebliebenen Farbzentren*, an der Druckfestigkeitsgrenze mit einer Wellenlängenzunahme um 9 bis 10 mμ, was einer mittleren Energiezufuhr um $8 \cdot 10^{-14}$ erg oder 0,05 e-Volt je Farbzentrum entspricht.

II. An Baufehlern des verformten Kristalls:

3. *Bestehen photochemisch-lichtelektrischen Ungleichgewichts* mit gesteigerter Färbbarkeit und Entfärbungsempfindlichkeit gegenüber dem unverformten Kristall.

4. *Gesteigerte Färbbarkeit im photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewicht.*

Alle vier Erscheinungen beruhen auf Energiezufuhr durch den plastischen Verformungsvorgang: bei 1. und 2. unmittelbar an sämtliche, photochemisch überhaupt kennzeichnungsfähige Kristallbaufehler, bei (3) und (4) durch Veränderung und Neubildung von Kristallbaufehlern. Verwandte, mit den Methoden der vorliegenden Arbeit beantwortbare Fragen, die einer künftigen Untersuchung vorbehalten bleiben, sind z. B. die folgenden: Treten an Farbzentren neuentstandener Baufehler gleichfalls Rot-

[1]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932; Handbuchbeitrag, a. a. O., Ziff. 10, B, S. 846.

verschiebungen der Färbungsbande auf? Wird die Entfärbungsempfindlichkeit unzerstört gebliebener ursprünglicher Farbzentren durch die Verformung beeinflußt? Werden bei stärkerer Verformung vorwiegend entfärbungsempfindliche oder unempfindliche Farbzentren zerstört?

Die unter 2. genannte Energiezufuhr an die unzerstört gebliebenen Farbzentren bei der Druckfestigkeitsgrenze des Kristalls bedeutet die erstmalige Messung einer für die Überwindung der Kristallkohäsion charakteristischen *molekularen Energiegröße*. Nach der von Smekal vertretenen Auffassung der Festigkeitseigenschaften der Kristalle ist jede dauernde Veränderung des Kristallzusammenhanges an die *Überwindung der idealgittertheoretischen Kohäsion am Orte von Kristallbaufehlern* geknüpft. Bei Überschreitung der Druckfestigkeitsgrenze zerfällt der Steinsalzkristall in sehr zahlreiche Bruchstücke, so daß es berechtigt erscheint, hier für die große Mehrzahl der Baufehler das Auftreten elastischer Spannungsspitzen von der Größenordnung der Idealgitterkohäsion anzunehmen. Die Idealgitterkohäsion des Steinsalzes senkrecht zur Würfelebene beläuft sich auf 20000 bis 40000 kg/cm^2, was bei homogener elastischer Anspannung des Idealgitters einer *elastischen Energiezufuhr von* 4 bis $16 \cdot 10^{-14}$ *erg je Gitterbaustein* entspricht. Für die sehr inhomogene elastische Anspannung an Kristallbaufehlern folgt daraus für die am stärksten beeinflußten Kristallbausteine eine Energiezufuhr der gleichen Größenordnung. *Die so vorausberechnete Größenordnung stimmt mit der experimentell erhaltenen von* $8 \cdot 10^{-14}$ *erg je Farbzentrum ausgezeichnet überein* [1]).

Die vorstehende Untersuchung wurde durch Herrn Prof. A. Smekal angeregt. Die Versuche wurden bereits Anfang 1933 abgeschlossen, jedoch ist die vorliegende Veröffentlichung durch äußere Gründe verzögert worden. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für vielfache Förderung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, August 1934.

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933, § 4; **27**, 837, 1926, S. 840/841.

Farbzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen.

Von **Edgar Poser** in Halle a. d. S.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die *photochemische Elastizitätsgrenze* synthetischer Steinsalzkristalle und die nach stärkeren plastischen Verformungen eintretende *Rotverschiebung ihrer Färbungsbande vom Einbau gitterfremder Moleküle* ($SrCl_2$) *unabhängig* sind, trotzdem durch diese Fremdmoleküle bedeutende mechanische *Verfestigungs*wirkungen verursacht werden.

§ 1. Aufgabe und Versuchsausführung. Die *Zerstörung subtraktiv entstandener Farbzentren des Steinsalzes durch plastische Verformung* wurde von Smekal festgestellt[1]). Die Erzeugung der Farbzentren erfolgte durch Radiumbestrahlung, die mit unerwünschten Nebenwirkungen im Kristallinnern verbunden ist; deren Ausschaltung gelingt bei Benutzung der langwelligsten färbenden Strahlung, d. i. mit kurzwelligem Luftultraviolett[2]). An solchen „photochemisch" erzeugten Farbzentren wurde der Einfluß plastischer Verformung von Schubert und Schröder eingehender verfolgt und gezeigt, daß er bei einer niedrig gelegenen „photochemischen Elastizitätsgrenze" beginnt[3]). Eine meßbare Veränderung der *spektralen Absorptionsverteilung der unzerstört gebliebenen Farbzentren* ist hierbei noch nicht festzustellen. Bei stärkeren Verformungen dagegen fand Helbig eine *Rotverschiebung der Absorptionsbande*, die mit zunehmender Beanspruchung ansteigt[4]).

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, diese Feststellungen zu verfeinern und auf Kristalle mit zunehmenden Mengen eingebauter Fremdatome auszudehnen. Das benutzte synthetische Kristallmaterial wurde aus de Haens reinstem NaCl mit Analysenschein (Fabrikationsnummer 196, nachgereinigt) aus dem Schmelzflusse hergestellt. Zum Einbau *unlöslicher*[5]) Fremdatome dienten Schmelzzusätze von de Haen-$SrCl_2$. Die zur optischen Untersuchung verwendeten Würfelspaltplättchen ($1{,}5 \times 2{,}5 \times 6\,mm^3$) wurden stets einer „Grundkristall"schicht[6]) entnommen. Für die Einzelheiten der photochemischen Färbung der Kristalle mit Al-Funkenlicht sowie der lichtelektrisch-photometrischen Absorptionsmessungen kann

---

[1]) A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1927, S. 46. — [2]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932. — [3]) H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. — [4]) K. Helbig, ebenda **91**, 573, 1934; A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 363, 1933. — [5]) Vgl. dazu A. Smekal, Phys. ZS. **35**, 643, 1934; R. Hoffmann, erscheint in der ZS. f. Phys. 1934. — [6]) Siehe A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932, § 3, 4.

auf die Angaben von Schröder verwiesen werden[1]). Die plastische Verformung der Kristallplättchen erfolgte im Monochromator-Lichtbündel (Querschnitt 0,7 mm²) durch Druck senkrecht zur kleinsten Begrenzungsfläche.

§ 2. „Photometrische Streckgrenze." Zur Klärung des Verhaltens der geringen Eigenabsorption *ungefärbter* Kristalle bei plastischer Verformung wurden Vorversuche angestellt, die von einem gewissen Druckspannungsbereich aufwärts eine Abnahme des Durchlässigkeitsvermögens ergaben. Da die Grundabsorption im sichtbaren Spektrum von der Wellenlänge praktisch unabhängig ist, wurden die Messungen hier auf die Wellenlänge 465 mμ beschränkt, die allein für die nachfolgenden Ergebnisse (§ 3) von Interesse ist. Zur Bestimmung der ersten dauernden Änderung des Elektrometerausschlages der Photometeranordnung wurde die Belastung der Kristallplättchen in Stufen von je 10 g erhöht. Die kritischen Belastungen zeigten erhebliche Schwankungen, wohl infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Translationsschichten über die Kristalloberfläche und im besonderen über den sehr kleinen durchleuchteten Kristallquerschnitt. Die aus je 5 Werten gemittelten Ergebnisse für reine Kristalle und solche mit Fremdzusatz sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

„Photometrische Streckgrenzen" synthetischer Steinsalzkristalle für Druck senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur.

$SrCl_2$-Schmelzzusatz in Mol-%	Mittlere „photometrische Streckgrenze" in g/mm² (Kristallmaterial S 2)	Streckgrenze = Beginn oberflächlich sichtbarer Translationsstreifung in g/mm² (Kristallmaterial S 1)
0,0	179 ± 24	148
0,005	293 ± 21	260
0,010	391 ± 18	390

Die Kristalle wurden stets noch um zwei bis drei Belastungsstufen weiterverformt, um die weitere Abnahme des Durchlässigkeitsvermögens sicherzustellen. Zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, zeigten sie vierscharige Rhombendodekaedergleitung, so daß sicherlich schon bei merklich niedrigeren Belastungen plastische Verformung durch Gleitebenenbildung stattgefunden haben mußte. Der Beginn der Abnahme des Durchlässigkeitsvermögens ist dadurch als eine „Streckgrenze" gekennzeichnet, die ihrer Ermittlung gemäß „photometrische" Streckgrenze genannt wird.

[1]) H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die photometrische Streckgrenze mit zunehmendem Fremdstoffgehalt des Kristallmaterials *zu*, wie das auch für die zum Vergleich angeführte, von Schönfeld bestimmte Streckgrenze gilt, die durch das Erscheinen der ersten oberflächlichen Translationsstreifen definiert ist[1]). Auch die photometrische Streckgrenze dürfte mit dem Auftreten der Translationsstreifung nahe zusammenhängen, indem letztere zu einer Erhöhung der Streuverluste führen muß.

§ 3. „Photochemische Elastizitätsgrenze." Die Färbung der in dieser Arbeit untersuchten Schmelzflußkristalle mit und ohne Fremdzusatz erfolgte mit der gleichen Ultraviolettbestrahlungsdosis. Der Absorptionskoeffizient der so erhaltenen Färbungen für die Wellenlänge 465 mμ im Maximum der Färbungsbande ist mit dem Fremdzusatz veränderlich und zeigt einen um 0,02 Mol-% $SrCl_2$ gelegenen Höchstwert[2]) (Tabelle 2); die Reproduzierbarkeit des Absorptionskoeffizienten für verschiedene Kristallplättchen gleicher Beschaffenheit nimmt mit steigendem $SrCl_2$-Gehalt zu (Tabelle 2). Die Halbwertsbreite der Färbungsbande schwankte zwischen 83 und 90 mμ und zeigte bei den untersuchten plastischen Verformungen (§§ 3, 4) keine systematischen Veränderungen.

Tabelle 2.

Maximaler Absorptionskoeffizient der Färbungsbande und „photochemische Elastizitätsgrenze" für Druck senkrecht zur Würfelebene von synthetischen Steinsalzkristallen mit $SrCl_2$-Zusätzen.

$SrCl_2$-Schmelzzusatz in Mol-%	Absorptionskoeffizient $k \cdot 10^3$ mm^{-1} im Bandenmaximum bei 465 mμ (färbende Bestrahlung 30 Min. bei 7 mm Funkenlänge)	Anzahl der Versuche	„Photochemische Elastizitätsgrenze" in g/mm^2	Anzahl der Versuche
0,0	53 ± 10	10	37,4 ± 2,4	10
0,005	82 ± 8	12	38,9 ± 1,7	10
0,010	102 ± 7	10	38,4 ± 1,7	10
0,020	116 ± 6	5	38,5 ± 2,0	5
0,030	81 ± 4	5	39,0 ± 1,5	5
		Mittelwert:	38,3 ± 1,9	40

Zur Bestimmung der „photochemischen Elastizitätsgrenze" wurde die Belastung der Kristallplättchen in Stufen von je 5 g vorgenommen. Als

[1]) H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932, § 10. Zur Abhängigkeit dieser Streckgrenze von den Versuchsbedingungen vgl. W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932, Tabelle 1. — [2]) Ähnliche Ergebnisse wurden für andere Fremdzusätze bei Färbung mit Röntgenstrahlung bereits von A. Smakula, Göttinger Nachr. 1929, S. 110, mitgeteilt. Weitere Ergebnisse und Deutung der Verhältnisse bei R. Hoffmann, a. a. O.

Maß für die photochemische Elastizitätsgrenze diente, bezogen auf die Querschnittseinheit, das Mittel zwischen der Belastungsstufe mit der ersten Abnahme des Absorptionskoeffizienten im Bandenmaximum und der vorangegangenen Belastungsstufe. Da die photochemischen Elastizitätsgrenzen stets bedeutend unterhalb der photometrischen Streckgrenzen (§ 2) gelegen waren, bleibt eine Verfälschung der ersteren durch Änderungen der Streuabsorption des Kristallmaterials ausgeschlossen.

Die in der Tabelle 2 mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß *die photochemische Elastizitätsgrenze gut reproduzierbar und von der Menge der eingebauten Fremdatome unabhängig* ist. Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze von der Anzahl der Farbzentren — d. h. der Größe des Absorptionskoeffizienten k für $\lambda = 465\,m\mu$ — ist aus der Tabelle 2 gleichfalls zu entnehmen und wurde für schwächere Färbungen noch besonders sichergestellt. — Zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, waren an der photochemischen Elastizitätsgrenze noch keine Veränderungen im Kristallinnern festzustellen, insbesondere keine Gleitebenenspuren.

§ 4. Rotverschiebung der Färbungsbande mit zunehmender plastischer Verformung. Nach Bestimmung der photochemischen Elastizitätsgrenze wurden die Kristallplättchen in Stufen von je 50 g weiter belastet und auf Veränderungen der spektralen Absorptionsverteilung der Färbungsbande untersucht. Neben den *subtraktiv* gefärbten synthetischen Kristallen wurden hier auch mit Na-Dampf *additiv* gefärbte natürliche Steinsalzkristalle (aus Heilbronn) benutzt, deren Farbzentren durch Wärmebehandlung atomdispers verteilt worden waren. Die ersten Anzeichen einer Rotverschiebung der Färbungsbande traten bei sämtlichen Kristallproben um 500 g/mm² auf.

Tabelle 3.

Rotverschiebung des Maximums der Färbungsbande von Steinsalzkristallen bei stärkeren Druckverformungen senkrecht zur Würfelebene.

Kristallmaterial	Anzahl der Versuche	Wellenlänge des Maximums der Färbungsbande in mμ bei			
		0 g/mm²	1000 g/mm²	2000 g/mm²	3000 g/mm²
Heilbronn	15	464,8 ± 1,3	467,3 ± 1,4	471,8 ± 1,3	474,0 ± 1,2 (12)
S 2	10	464,7 ± 1,3	468.1 ± 0,7	472,1 ± 1,5 (7)	474.7 ± 0,9 (6)
+ 0,005 % $SrCl_2$	10	464,5 ± 1,3	468,0 ± 1,3	471,3 ± 1,6	474,2 ± 1,7
+ 0,010 % $SrCl_2$	10	464,3 ± 1,7	467,7 ± 1,8	471,1 ± 1,4	474,3 ± 1,1 (8)
+ 0,020 % $SrCl_2$	5	464,5 ± 0,9	467,9 ± 1,3	471,4 ± 1,1	474,0 ± 0,9
+ 0,030 % $SrCl_2$	5	464,4 ± 1,5	467,7 ± 1,2	471,4 ± 1,3	475,0 ± 1,9
Mittlere Rotverschiebung in mμ:			3,3 ± 0,7 (55)	6,7 ± 0,6 (52)	9,7 ± 0,9 (46)

Die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Bestimmungen der Lage des Maximums der Färbungsbande für die unverformten Kristallproben sowie für Verformungsdrucke von 1000, 2000 und 3000 g/mm² sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Man sieht, daß innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit *Verschiedenheiten weder zwischen natürlichen und zusatzfreien synthetischen Kristallen noch zwischen den letzteren und Kristallen mit Fremdzusatz vorhanden sind.* Die *Rotverschiebungen der Färbungsbande* konnten daraufhin für sämtliche Einzelkristalle gemittelt werden und *steigen ersichtlich proportional dem Verformungsdruck an.*

Von einer Ausdehnung der Versuche auf höhere Verformungsdrucke wurde abgesehen, da die *Druckfestigkeitsgrenze* der zusatzfreien synthetischen Kristalle in der Nachbarschaft von 3000 g/mm² gelegen ist und bei dieser Beanspruchung auch bei zahlreichen anderen Proben bereits Risse parallel zur Druckrichtung auftraten.

§ 5. Besprechung der Versuchsergebnisse. Die Unabhängigkeit der *photochemischen Elastizitätsgrenze* der synthetischen Kristalle von der Menge des $SrCl_2$-Zusatzes zeigt, daß diese Grenze eine *grundsätzlich* andersartige Kristalleigenschaft darstellt als die nach verschiedenen Methoden bisher allein bestimmten *Streckgrenzen*. Der *starke Anstieg der Streckgrenzen mit zunehmendem Fremdstoffeinbau* (Fig. 1) stellt demnach *keine Eigenschaft des*

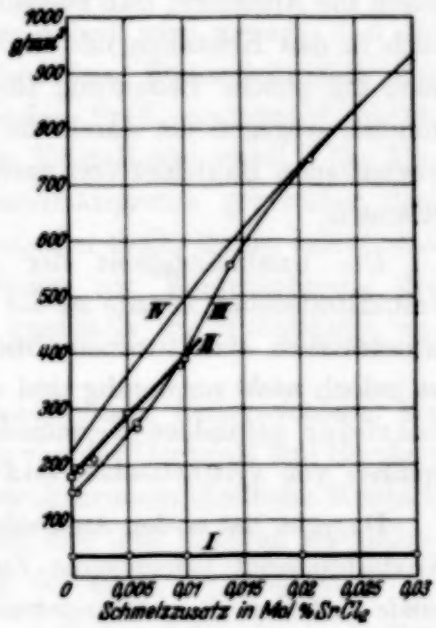


Fig. 1
Einfluß zunehmender Mengen unlöslicher Fremdatome ($SrCl_2$) auf die Festigkeitseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle.
Kurve I: Photochemische Elastizitätsgrenze.
Kurve II: Photometrische Streckgrenze.
Kurve III: Streckgrenze, bestimmt mittels Translationsstreifung.
Kurve IV: Zerreißgrenze.
I und II für Druck, III und IV für Zug senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur.

Plastizitätsbeginns dar — wie namentlich für Metallkristalle und metallische Werkstoffe bisher angenommen wird —, sondern bezieht sich auf ein bereits recht vorgeschrittenes Stadium der plastischen Verformung vermittelst *durchlaufender* Gleitebenen. *An der photochemischen Elastizitätsgrenze* sind *keine durchlaufenden Gleitebenen* festgestellt; nach spannungsoptischen Beob-

achtungen von Schütze an Kaliumhalogenidkristallen[1]) ist vielmehr daselbst das Auftreten *örtlich beschränkter Gleitvorgänge* anzunehmen. Es scheint somit berechtigt, die Bezeichnung „photochemische *Elastizitäts*grenze" nicht nur deshalb beizubehalten, weil diese Spannungsgrenze niedriger als alle sonstigen plastischen Grenzspannungen des Kristallmaterials gelegen ist. Andererseits kann nicht behauptet werden, daß die photochemische Elastizitätsgrenze mit „der" Elastizitätsgrenze schlechthin zusammenfallen muß, wenn eine solche überhaupt vorhanden ist; durch den Zusatz „photochemisch" dürfte hinreichend gekennzeichnet sein, daß die Höhe des erhaltenen Spannungswertes von der Empfindlichkeit des benutzten Versuchsverfahrens nicht unabhängig zu sein braucht.

Da die photochemische Elastizitätsgrenze durch Zerstörung von Farbzentren gekennzeichnet ist und diese Farbzentren nur am Orte von Kristallbaufehlern bestehen können[2]), steht der Plastizitätsbeginn mit bestimmten Baufehlern des Kristallmaterials in ursächlichem Zusammenhang[3]). Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze des synthetischen Steinsalzes vom $SrCl_2$-Einbau findet daraufhin ihre einfachste Deutung durch die Annahme, daß ebensolche Baufehler wie im zusatzfreien Kristall auch in den Kristallen mit $SrCl_2$ vorhanden sind und daß ihnen daselbst auch die gleiche Bedeutung für den *Beginn* der Plastizitätsvorgänge zukommt, wogegen die durch die $SrCl_2$-Einlagerung veränderten bzw. neugeschaffenen Baufehler erst nach fortgesetzter Verformung zur Mitwirkung gelangen.

Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze vom Fremdstoffeinbau könnte zu der Vermutung führen, daß diese Grenze eine grundsätzlich struktur*un*empfindliche Kristalleigenschaft darstelle. Das ist jedoch *nicht* notwendig und auch nicht zutreffend, wie die bereits von Schröder gefundene Verschiedenheit der photochemischen Elastizitätsgrenzen von synthetischen und natürlichen Steinsalzkristallen beweist.

Dagegen hat es den Anschein, daß die dem natürlichen und künstlichen Kristallmaterial gemeinsame *Zunahme der Rotverschiebung der Färbungsbande mit dem Verformungsdruck eine strukturunempfindliche Eigenschaft* darstellt. Wenn dies zutrifft, sollte sie einer rein gittertheoretischen Deutung fähig sein. Wie Smekal hervorgehoben hat, entspricht das Ausmaß der

---

[1]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932, § 3. — [2]) A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1926, S. 195; für die wellenmechanische Begründung: A. Smekal, Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle in Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 11, C. — [3]) A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1927, S. 22, 46; Phys. ZS. **34**, 363, 1933.

Rotverschiebung für 3000 g/mm² einer *Energiezufuhr je Farbzentrum von* 0,05 *Elektronenvolt oder* $8 \cdot 10^{-14}$ erg. Wird durch homogene elastische Anspannung eines idealen Steinsalzgitters ein gleich großer Energiebetrag je Gitterbaustein zugeführt, so errechnet sich daraus eine Zugspannung senkrecht zur Würfelebene von etwa 300000 g/mm², was größenordnungsmäßig mit der theoretischen Idealgitterfestigkeit von 200000 bis 400000 g/mm² übereinstimmt[1]). Die beobachtete Rotverschiebung der Färbungsbande berechtigt demnach zu dem Schluß, daß *an der Druckfestigkeitsgrenze des Steinsalzes am Orte von Kristallbaufehlern elastische Anspannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit vorhanden sind,* so daß in Übereinstimmung mit dem makroskopischen Geschehen, jede weitere Steigerung der äußeren Beanspruchung daselbst tatsächlich zur Überwindung des Kristallzusammenhanges ausreicht. Da das Steinsalzgitter offenbar auch in Kristallen mit dem gitter*fremden* $SrCl_2$-Einbau keine höheren Spannungen als die Idealgitterfestigkeit aufzunehmen vermag, muß hier bei übereinstimmendem Verformungsgrad der gleiche Zusammenhang zwischen Verformungsdruck und Rotverschiebung erwartet werden wie im reinen Kristall — wie das oben in der Tat gefunden worden ist.

Zusammenfassung. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die *photochemische Elastizitätsgrenze* des synthetischen Steinsalzkristalls bei molekulardispersem Einbau des gitterfremden $SrCl_2$ *ungeändert* bleibt. Sie ist gleichwohl eine strukturempfindliche Kristalleigenschaft. Die Unveränderlichkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze gegenüber dem starken Anstieg der Streckgrenze mit zunehmender $SrCl_2$-Menge belegt, daß die alleinige Bestimmung von Streckgrenzen zur Kennzeichnung des Plastizitätsbeginns von Kristallen sowohl qualitativ wie quantitativ unzureichend ist.

Die bei hohen Verformungsdrucken beobachtete *Rotverschiebung der Färbungsbande* des Steinsalzes ist unabhängig von der Herkunft und Reinheit des Kristallmaterials. Sie ist daraufhin als struktur*un*empfindliche Kristalleigenschaft anzusprechen; in der Tat erweist sich ihre Messung als gleichbedeutend mit einer *optischen Bestimmung der Idealgitterfestigkeit.*

Für die Anregung zu der vorstehenden Arbeit und für dauernde Förderung danke ich Herrn Professor A. Smekal herzlichst. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Mitbenutzung von Mitteln und Apparaten auch hier ergebenst gedankt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, 6. Juni 1934.

[1]) Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 363, 1933, § 4.

Absorptionsmessungen in den Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1934.)

Es wurden nach einem photoelektrischen Verfahren die Absorptionskoeffizienten der Zn- und Cd-Dämpfe für verschiedene Wellenlängen bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Dampfes untersucht. Der Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge hat sich als ganz ähnlich dem Fall der Absorption im Quecksilberdampf ergeben, wobei analoge Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit gefunden wurden.

Vor kurzem hat der Verfasser nach einem photoelektrischen Verfahren die Absorptionskoeffizienten α des Quecksilberdampfes für zehn in verschiedenen Bandengebieten gelegene Wellenlängen bestimmt und ihre Abhängigkeit von dem Druck und der Temperatur untersucht[1]). Es hat sich ergeben, daß bei konstantem Druck der Einfluß der Überhitzung im allgemeinen recht schwach, in verschiedenen Bandengebieten aber deutlich verschieden ist, was mit den Erwartungen im Einklang steht. Bei konstanter Temperatur aber wurden Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit gefunden, die in der Nähe der 2537 Å-Resonanzlinie stark wachsen und auch in der kurzwelligen Bande bei 2195 bis 1990 Å beobachtbar sind. Diese Abweichungen beruhen auf der Tatsache, daß in der die Experimentalergebnisse darstellenden Gleichung $\alpha = C \cdot p^{\gamma}$ (bei $T = \text{const}$), wo C und γ für jede Wellenlänge verschiedene Koeffizienten darstellen, der Exponent γ kleinere Werte als 2 annimmt (z. B. $\gamma = 1{,}72$ für 2557 Å). Da einerseits im Fall der Absorption, die durch die Anwesenheit der zweiatomigen Moleküle bedingt ist, eine quadratische Druckabhängigkeit zu erwarten ist, andererseits aber von Frank[2]) gefunden wurde, daß die Absorption der 1854 Å-Linie proportional dem Dampfdruck verläuft, so war es sehr erwünscht, das zwischen dem vom Verfasser untersuchten Gebiet der relativ kleinen Abweichungen ($\gamma = 1{,}87$ bis 1,97) und dem von Frank gefundenen Gebiet der starken Abweichungen gelegene Übergangsgebiet 1854 bis 1990 Å zu erforschen. Der starken Absorption der kurzwelligen Spektrallinien in der angewandten Versuchsanordnung wegen konnten diesbezügliche Beobachtungen nicht durchgeführt werden. Da aber die Ähnlichkeit der drei Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkdämpfe

---

[1]) S. Mrozowski, Acta Phys. Polonica (im Erscheinen). — [2]) J. M. Frank, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 637, 1933.

seit langem bekannt ist[1]) und die Lage der kurzwelligen Resonanzlinien in den beiden letztgenannten Dämpfen für die Untersuchungen mit der vom Verfasser angewandten Apparatur viel vorteilhafter erscheint, wurden Absorptionsmessungen in Zn- und Cd-Dämpfen durchgeführt, die die oben besprochene Lücke ausfüllen sollten.

Es wurde vom Verfasser gezeigt (l. c.), daß die Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit sich in dem Verlauf der aus der Formel

$$\lg_{10}(\alpha \cdot T) = -\frac{\lambda}{2{,}3\,R\,T} + \text{Const}, \qquad (1)$$

wo α den Absorptionskoeffizient des gesättigten Dampfes bezeichnet, berechneten Größe λ, die wir durch eine Analogie mit der in der Thermodynamik definierten Größe weiter als Verdampfungswärme bezeichnen werden, widerspiegeln. Eine dafür notwendige Bedingung ist die relative Kleinheit der Beeinflussung der Absorption durch die Temperaturvariation, was im Fall des Quecksilberdampfes nach den Messungen des Verfassers zutrifft. Aus Analogiegründen kann man vermuten, daß im Falle der Zn- und Cd-Dämpfe der Einfluß der Überhitzung des Dampfes wahrscheinlich auch relativ schwach ist[2]). Dann wird angenähert $\lambda = \gamma \cdot \lambda_1$, wo λ_1 die Verdampfungswärme der Atome bedeutet, und es kann die in experimenteller Hinsicht unbequeme Untersuchung der Absorption des überhitzten Dampfes (Überwachung der Temperaturkonstanz in zwei elektrischen Öfen) durch die Untersuchung der Absorption des gesättigten Dampfes ersetzt werden.

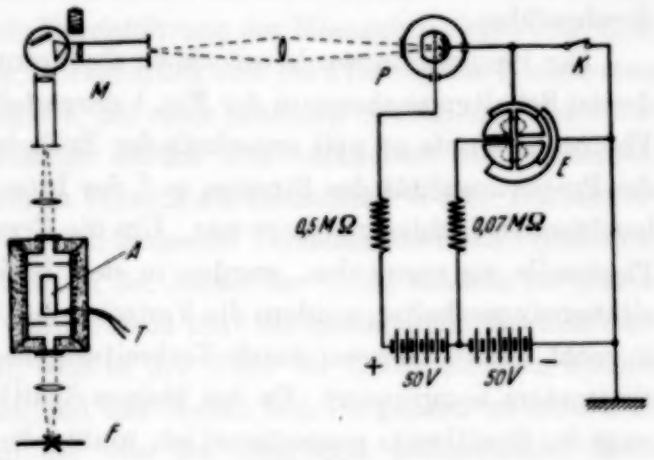


Fig. 1.

Die angewandte Versuchsanordnung ist mit der im Fall der Absorptionsmessungen im Hg-Dampfe benutzten im allgemeinen identisch. Sie ist

---

[1]) Vgl. z. B. S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **62**, 314, 1930. — [2]) Was im Fall des Cd-Dampfes durch orientierende Versuche von H. Kuhn u. S. Arrhenius (ZS. f. Phys. **82**, 716, 1933) gezeigt und schon früher durch die Ergebnisse der vom Verfasser durchgeführten Versuche über den Einfluß der Überhitzung auf die Bandenfluoreszenz nahegelegt wurde (siehe Anmerkung 1).

in der Fig. 1 dargestellt; was die Einzelheiten betrifft, sei auf die diesbezügliche Arbeit des Verfassers verwiesen (l. c.). F ist ein Cd-Funke, aus dessen Licht nach Passieren des Absorptionsgefäßes A mittels eines Hilgerschen Quarzmonochromators M das Licht einer bestimmten Wellenlänge ausgesondert wird, dessen Intensität mittels einer edelgasgefüllten von C. Leiss bezogenen Photozelle P bestimmt wird. Das benutzte zylinderförmige mit planen Fenstern versehene Absorptionsgefäß A war aus Quarz hergestellt, sorgfältig evakuiert und während einiger Tage geheizt. Erst dann wurde das reine Metall (es wurden Präparate „Kahlbaum" benutzt) eingeführt, in das Absorptionsgefäß hinüberdestilliert, wobei die Quecksilberdämpfe durch ein in eine CO_2-Äthermischung eingetauchtes U-Röhrchen ferngehalten wurden, und das Gefäß zugeschmolzen. Die Temperatur wurde mittels eines Ni Al-Ni Cr-Thermoelementes T gemessen, wobei bei der Temperaturablesung immer auf die jeweilige Zimmertemperatur korrigiert wurde, weil die zweite Lötstelle sich frei in der Luft befand. Vor jeder Messung wurde ungefähr 5 Minuten gewartet, um der Temperaturkonstanz sicher zu sein. Wenn keine Schwankungen auftraten, wurde die Messung durchgeführt.

Der Photostrom wurde mit einem Quadrantenelektrometer E gemessen, dessen Schaltungsschema in der Fig. 1 dargestellt ist. Die Spannung an der Photozelle wurde so weit unterhalb der Entladungsspannung gehalten, daß die Proportionalität des Stromes und der Intensität des die Photozelle beleuchtenden Lichtes gesichert war. Um die Ermüdungserscheinungen in der Photozelle zu vermeiden, wurden in den Elektrometerkreis keine Kapazitäten eingeschaltet, sondern die Variation der Intensität des Lichtes wurde in recht weiten Grenzen durch Verbreitung des Eintrittsspaltes des Monochromators kompensiert. Da bei kleinen Spaltbreiten die Intensität keineswegs der Spaltbreite proportional ist, mußte die Apparatur geeicht werden, indem das Funkenlicht durch entsprechende Blenden abgeschirmt wurde und die Photoströme bei verschiedenen Spaltbreiten verglichen wurden. Die Eichung wurde auch während der Absorptionsmessung geprüft bei einer Dampfdichte bei der das Funkenlicht genügend abgeschwächt wird.

Der Absorptionskoeffizient wird nach der bekannten Formel berechnet:

$$\alpha = \frac{2{,}3}{l} \cdot \log_{10} (i_0/i), \tag{2}$$

wo l die Länge des Absorptionsgefäßes bedeutet und i_0 und i die bei gleicher Spaltbreite gemessenen Photoströme ohne Absorption (die Temperatur des Ofens betrug 300 bis 400° C) und bei der gegebenen Temperatur des Absorptionsgefäßes sind. Die Messungen wurden in der Weise durch-

geführt, daß zuerst der Photostrom bei kaltem Ofen (300 bis 400° C; Nullstromablesung i_0) bestimmt, später eine ganze Serie der Messungen bei verschiedenen Dampfdichten durchgeführt und endlich wieder abgewartet wurde, bis der Ofen erkaltete, worach die erstgemachte Messung wiederholt wurde.

Eine Reihe der am Anfang durchgeführten Messungen hat so stark voneinander abweichende Absorptionskoeffizienten ergeben, daß nach einer Ursache dieser Diskrepanzen gesucht werden mußte. Es hat sich gezeigt, daß während der Temperaturzunahme die Temperaturverteilung im Ofeninnern Veränderungen erfuhr, indem der anfänglich an einem Ende des Absorptionsgefäßes im unteren Teil des Planfensters befindliche Metallkristall auf die beiden Planfenster (hauptsächlich in die Mitte) in Form dünner Häutchen hinüberdestillierte und das hindurchtretende Licht wesentlich abschwächte. Diese Veränderung der Temperaturverteilung ist wahrscheinlich mit dem Abkühlen der Fenster durch Strahlung bei höheren Temperaturen verbunden (wegen der Anwesenheit entsprechender Blenden im Ofeninnern kann die Wärmestrahlung nach außen nur durch die Fenster vor sich gehen). Wenn der Ofen langsam nach Durchführung der Messungen abgekühlt wird, so destilliert das Metall nach unten zurück und bei Prüfung des Nullstromes wird keine Anomalie gefunden[1]); bei einer schnellen Abkühlung bleibt dagegen das Häutchen am Fenster zurück und verkleinert die Nullstromablesung in einer von Versuch zu Versuch schwankenden Weise. Die hervorgehobene Schwierigkeit wurde nach mehreren Versuchen dadurch vermieden, daß das Absorptionsgefäß nicht in der Achse des Ofens, sondern im oberen Teil des Ofens angeordnet wurde; dann tritt die Erscheinung des Hinüberdestillierens nicht mehr auf, weil in der Nähe der Ofenwände ein starker Temperaturgradient herrscht und das Metall sich im ganzen untersuchten Temperaturbereich stets an der von der Ofenwand entferntesten Stelle kondensiert.

Da die Erwärmung und die Abkühlung des Ofens recht lange dauert, wurde versucht, ein Verfahren zu benutzen, das die Nullstromablesung gleich nach jeder Strommessung gestattet. Es wurde in den Ofen das Ende eines Quarzröhrchens eingeführt und befestigt; dann konnte nach jeder Messung durch Blasen die Temperatur der Stelle, wo das kondensierte Metall sich befand, sehr schnell bis ungefähr 300° C erniedrigt und die Nullstrom-

[1]) Wahrscheinlich hat diese Erscheinung bei den früher vom Verfasser durchgeführten Messungen (S. Mrozowski, Nature **125**, 528, 1930 und derselbe, Wszechświat 1930, S. 101) mitgewirkt. Es muß auch eine Rechenkorrektur berücksichtigt werden (vgl. die im Druck befindliche Arbeit des Verfassers l. c.).

ablesung vorgenommen werden. Da man aber niemals sicher sein konnte, ob nicht durch die schnelle Abkühlung langdauernde Destillationen im Gefäßinnern hervorgerufen wurden, wurde dies Verfahren bei den endgültigen Versuchen nicht angewandt, obwohl es mit den nach verschiedenen Methoden erhaltenen völlig übereinstimmende Resultate ergeben hat.

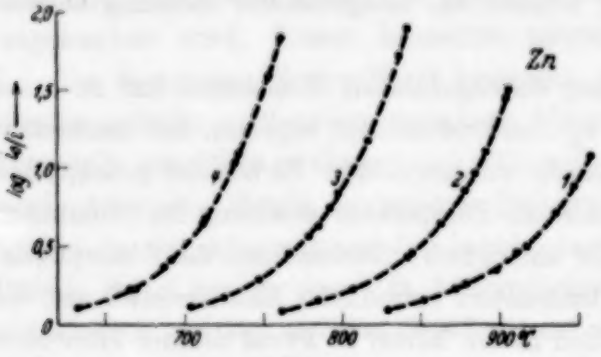


Fig. 2.

Eine typische Schar von Kurven, die den Verlauf der bei einer Meßreihe gefundenen $\lg_{10}(i_0/i)$-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Zinkdampfes darstellt, ist in der Fig. 2 wiedergegeben, wobei die Numerierung der Kurven folgenden untersuchten Spektrallinien des Cadmiumfunkens entspricht:

1. 2749 Å, 2. 2573 Å,
3. 2313 Å, 4. 2195 Å,
5. 2144 Å.

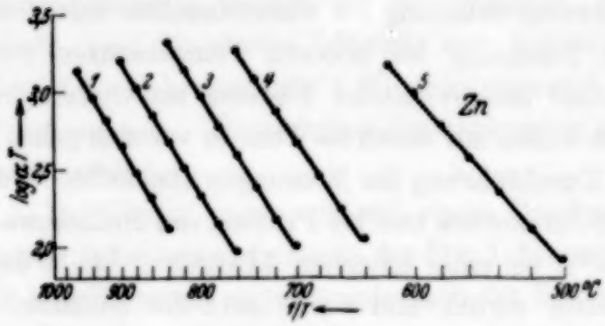


Fig. 3.

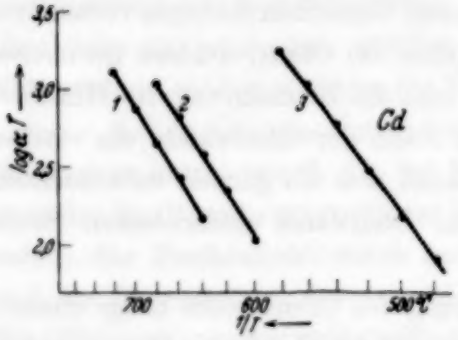


Fig. 4.

Diese Bezeichnungsart wird im folgenden beibehalten. Die Beobachtungswerte sind in der Fig. 2 mit schwarzen Kreisen bezeichnet. Die Meßergebnisse wurden weiter folgenderweise ausgewertet: Durch die Beobachtungspunkte wurden möglichst glatte Kurven gezogen und die Ordinaten dieser Kurven (also die in dieser Weise gemittelten $\lg_{10}(i_0/i)$-Werte) für verschiedene sich um 20° unterscheidende Temperaturen abgelesen. Daraus wurden die entsprechenden Absorptionskoeffizienten α nach der Formel (2) berechnet (die Länge des Absorptionsgefäßes betrug 78 mm) und die erhaltenen Ergebnisse zur Konstruktion der Kurven Fig. 3 und 4 benutzt. Die Absorptionskoeffizienten α sind hier in cm^{-1} angegeben.

Die Kurven in Fig. 3 und 4 zeigen einen linearen Verlauf; das ermöglicht, aus ihrer Neigung die Verdampfungswärmen λ nach (1) zu berechnen. Die gefundenen Zahlenwerte (in kcal/Mol) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Verdampfungswärmen.

	1. 2749	2. 2573	3. 2313	4. 2195	5 2144
Zn	52	52	49	45,5	34
Cd	48,5	46	40	—	—

Die Extrapolation der Geraden in Fig. 3 und 4 ermöglicht, den Verlauf der Absorption bei einer bestimmten Temperatur zu finden. Im oberen Teil der Fig. 5 wurden die Logarithmen der durch Extrapolation erhaltenen α-Zahlenwerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl eingetragen. Gleichzeitig wurde die früher vom Verfasser für die entsprechende Bande des Hg-Dampfes erhaltene analoge Kurve eingetragen, indem alle Kurven in horizontaler Richtung so verschoben wurden, daß die kurzwelligen Resonanzlinien übereinandergelagert erscheinen. Die Temperaturen der gesättigten Dämpfe, für die die Extrapolationen durchgeführt wurden, sind 300° C für den Hg-Dampf, 675° C für Cd, und 760° C für Zn. Sie wurden so gewählt, daß bei diesen Temperaturen die Konzentrationen der Atome annähernd gleich seien. Die Hg-Kurve wurde durch den von Frank (l. c.) für die 1854 Å-Linie gefundenen Absorptionskoeffizienten vervollständigt, indem aus den von Frank angegebenen Daten bei Beachtung der Druckproportionalität der α-Zahlenwert für den der Temperatur von 300° C entsprechenden Druck des gesättigten Dampfes durch Extrapolation erhalten wurde.

Frank hat darauf hingewiesen, daß der Absorptionskoeffizient für die 1854 Å-Linie überraschend groß ist, da, wenn die Absorption der Druckproportionalität wegen als atomare Erscheinung gedeutet werden soll, der durch Dispersionsmessungen gefundene Absorptionskoeffizient der 1849 Å-Resonanzlinie vielmal zu klein erscheint. Vor kurzem hat Stücklen[1]) versucht, diese Diskrepanz durch die im Funkenlicht recht große Verbreiterung der 1854 Å-Linie zu erklären, die eine scheinbare Vergrößerung der Absorption hervorrufen kann. Eine derartige Erklärung scheint dem Verfasser aus verschiedenen Gründen nicht ausreichend; wie aber der Verlauf der Kurven in Fig. 5 zeigt, trifft die Erklärung auch nicht zu: der Franksche Zahlenwert scheint eher zu klein als zu groß zu sein. Es ist auch aus einem anderen Grunde zu erwarten, daß dieser Zahlenwert zu

[1]) H. Stücklen, Naturwissensch. **22**, 288, 1934.

klein sein kann. Es wurde nämlich bei der Extrapolation vom Verfasser angenommen, daß im ganzen Druckbereich (bis 246 mm) $\gamma = 1$ ist, da aber die Druckproportionalität von Frank nur bis 16 mm festgestellt wurde, so scheint es möglich, daß bei höheren, von Frank nicht untersuchten Drucken, der Exponent γ etwas größere Zahlenwerte annehmen kann. Wahrscheinlich sind für eine gegebene Wellenlänge die Größen γ und λ

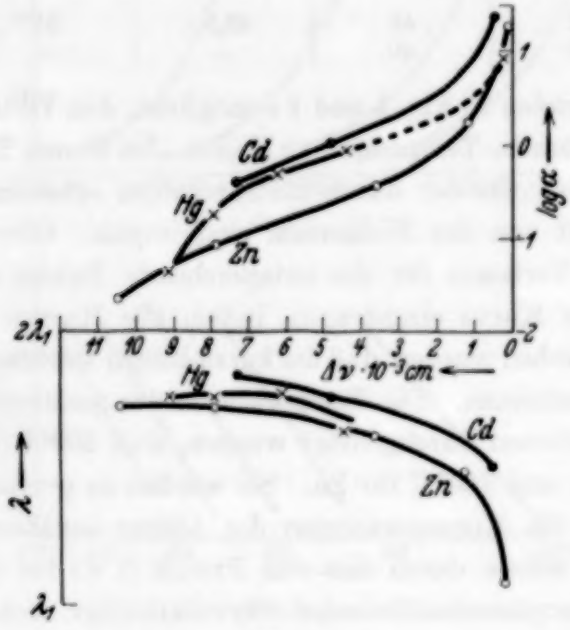


Fig. 5.

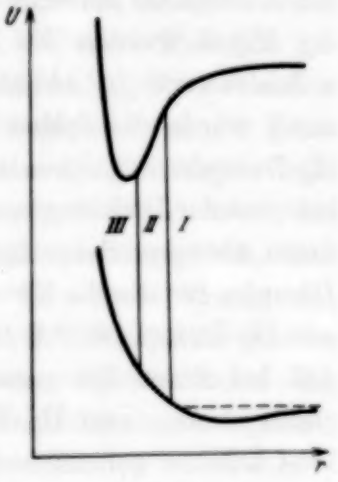


Fig. 6.

keine Konstanten, sondern weisen eine so schwache Abhängigkeit von den Beobachtungsbedingungen auf, daß die Kurven z. B. in Fig. 3 und 4 annähernd durch Gerade dargestellt werden können.

Die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten sind für alle drei Metalldämpfe von derselben Größenordnung, was mit den Erwartungen im Einklang ist. Die Dissoziationswärmen der Hg_2- und Cd_2-Moleküle sind angenähert bekannt[1]), das Verhältnis der Molekülkonzentrationen kann aber nicht berechnet und mit den Ergebnissen der Absorptionsmessungen verglichen werden. Was den Verlauf der Absorptionskurven in der Nähe der Resonanz

[1]) H. Kuhn u. K. Freudenberg, ZS. f. Phys. **76**, 38, 1932 und H. Kuhn u. S. Arrhenius, l. c. Bei den Berechnungen wird in beiden Fällen $\gamma = 2$ angenommen, was nur im Fall der 3178 Å-Cadmiumbande wahrscheinlich zutrifft (in der ihr analogen 2345 Å-Quecksilberbande wurde $\gamma = 2$ vom Verfasser festgestellt). Im Fall der 2540 Å-Hg-Bande sind Abweichungen zu erwarten, so daß die von Kuhn und Freudenberg gefundene Dissoziationswärme der Hg_2-Moleküle zu hoch wäre.

linien betrifft, scheint die Lage der Hg-Kurve unterhalb der Cd-Kurve mit dem Ergebnis der Dispersionsuntersuchungen von Kuhn[1]) und von Wolfsohn[2]), daß für die kurzwelligen Resonanzlinien $f_{Hg} < f_{Cd}$ ist, in Übereinstimmung zu sein.

Die Form der lg α-Kurven kann leicht auf Grund der Betrachtung des Potentialkurvenverlaufs für den schwach gebundenen unteren Normalzustand und den stark gebundenen angeregten Zustand des Metallmoleküls gedeutet werden. In Fig. 6 sind die beiden Potentialkurven für den betreffenden Übergang des Moleküls dargestellt; die untere entspricht dem Zerfall des Moleküls in zwei normale Atome, die obere wird dem angeregten Zustand $2\,^1P_1$ eines der Atome zugeordnet. Die Absorption erfolgt aus einem echten Molekülzustand von schwacher Bindung (der Teil der Kurve unterhalb der gestrichelten Linie), oder aus einem Stoßzustand zweier Atome mit positiver kinetischer Energie (linker Teil der unteren Kurve oberhalb der gestrichelten horizontalen Linie). Kuhn und Freudenberg (l. c.) haben im analogen Fall der langwelligen Absorptionsbande des Hg-Dampfes gezeigt, daß dem stark abfallendem Teil der lg α-Kurve in der Nähe der Resonanzlinie das in Fig. 6 mit I bezeichnete Absorptionsgebiet entspricht; der lineare Teil der lg α-Kurve wird durch Absorption der Moleküle hervorgerufen, in denen die Atome im Molekül (genauer gesprochen — im Quasimolekül) weniger voneinander entfernt sind, und deren beide Potentialkurven, d. h. die untere und die obere, annähernd durch Gerade approximiert werden können (Gebiet II). Wie Kuhn und Freudenberg hervorgehoben haben, ergibt sich die Linearität der lg α-Kurve als direkte Folge des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für die zusammenstoßenden Atome. Wenn man zu noch kleineren Atomentfernungen, also in das Gebiet III übergeht, so ist leicht zu ersehen, daß die lg α-Kurve wiederum einen stärkeren Abfall in der Richtung der langen Wellenlängen aufweisen muß[3]). Eine diesbezügliche Krümmung ist in der Fig. 5 im Fall der Zn- und Hg-Dämpfe am langwelligen Ende der Kurven ersichtlich (besonders ausgeprägt im Fall des Hg-Dampfes).

Die Neigung der beiden Cd- und Zn-Kurven im Gebiet II beträgt etwa 1,8/10000, es sind die geradlinigen Teile etwas stärker als im Fall der Hg-Bande (1,65/10000) geneigt. Die Neigung ist aber keineswegs von den Beobachtungsbedingungen unabhängig, indem bei Steigerung der

[1]) W. Kuhn, Naturwissenschaften **14**, 48, 1926. — [2]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930. — [3]) Eine dem Gebiet III entsprechende Krümmung in der langwelligen Quecksilberbande wurde von Kuhn und Freudenberg (l. c.) nicht gefunden.

Temperatur des gesättigten Dampfes die letztere allmählich immer kleiner wird, was mit der Verschiedenheit der Verdampfungswärmen λ für verschiedene Bandengebiete direkt zusammenhängt.

Im unteren Teil der Fig. 5 ist der Verlauf der Verdampfungswärmen λ für die drei Metalldämpfe dargestellt, wobei die Hg-Kurve der zitierten, sich im Druck befindenden Arbeit des Verfassers entnommen wurde. Die Verdampfungswärmen sind in relativer Skale (und nicht in kcal/Mol) gezeichnet worden, um die Ähnlichkeit der Kurven besser hervorzuheben. Die Verdampfungswärmen der Atome wurden zu 15,5, 26,5, 30,5 kcal/Mol für die Hg, Cd und Zn-Atome angenommen. Wie schon bemerkt wurde, muß aus den starken Abweichungen der λ-Werte von $2\,\lambda_1$ die Ungültigkeit des Gesetzes der quadratischen Druckabhängigkeit gefolgert werden. Es ist sehr interessant, daß, ähnlich dem Frankschen Ergebnis im Hg-Dampf, im Zinkdampf für die nahe der Resonanzlinie gelegene 2144 Å-Linie eine annähernd lineare Druckabhängigkeit gefunden wurde. Aber auch in weit von den Resonanzlinien entfernten Gebieten treten Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit hervor, die viel größer als die möglichen Versuchsfehler erscheinen. In welcher Weise diese Erscheinung gedeutet werden soll, scheint zur Zeit dem Verfasser gänzlich unklar.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Białobrzeski für das Interesse an dieser Arbeit auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VI [1]).

Die Neukonstruktion eines Mikrodiffusionsapparates zur Diffusionsmessung an ungefärbten und gefärbten Flüssigkeiten.

Von **Reinhold Fürth** und **Rudolf Zuber** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Als Verbesserung früher verwendeter Apparaturen wird ein neu konstruierter Mikrodiffusionsapparat beschrieben, der nach den in den vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe beschriebenen Prinzipien die Diffusionsmessung sowohl an ungefärbten, wie auch an gefärbten Flüssigkeiten gestattet.

1. In einer früheren Arbeit dieser Reihe [2]) (im folgenden mit II. bezeichnet) hat der eine von uns (Z.) einen Mikrodiffusionsapparat zur Diffusionsmessung an ungefärbten Flüssigkeiten beschrieben, dessen Prinzip darin besteht, das Fortschreiten des einer bestimmten Konzentration zugehörigen Grenzwinkels der Totalreflexion mit der Zeit in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen. Schon früher haben ferner Fürth und Mitarbeiter [3]) eine Mikromethode zur Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten angegeben, deren Prinzip darin besteht, das Fortschreiten der einer bestimmten Konzentration zugehörigen Farbtiefe mit der Zeit auf kolorimetrischem Wege ebenfalls in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen. Unsere Bestrebungen gingen nun dahin, die beschriebenen Anordnungen auf Grund der inzwischen damit gemachten Erfahrungen weiter zu verbessern und ihre Handhabung zu vereinfachen, ferner womöglich einen Apparat zu konstruieren, der zur Anwendung beider Meßmethoden geeignet wäre.

Dies scheint nun in der Tat gelungen zu sein und es soll im folgenden der nach diesen neuen Gesichtspunkten konstruierte Mikrodiffusionsapparat in der Form beschrieben werden, die ihm in gemeinsamer Arbeit mit den optischen Werkstätten der Firma Carl Zeiß in Jena gegeben wurde,

---

[1]) R. Fürth, ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932; R. Zuber, ebenda, S. 280, 291; R. Zuber u. K. Sitte, ebenda, S. 306; K. Sitte, ebenda, S. 320. — [2]) R. Zuber, ebenda, S. 280; vgl. auch Phys. ZS. **30**, 882, 1929. — [3]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925; Kolloid-ZS. **41**, 300, 1927; E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloid-ZS. **41**, 304, 1927; A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **28**, 296, 1929; Protoplasma **13**, 517, 1931; Kolloidchem. Beihefte **31**, 1, 1930.

von denen der Apparat unter dem Namen „Mikrodiffusionsapparat nach Fürth und Zuber“ demnächst in den Handel gebracht werden wird.

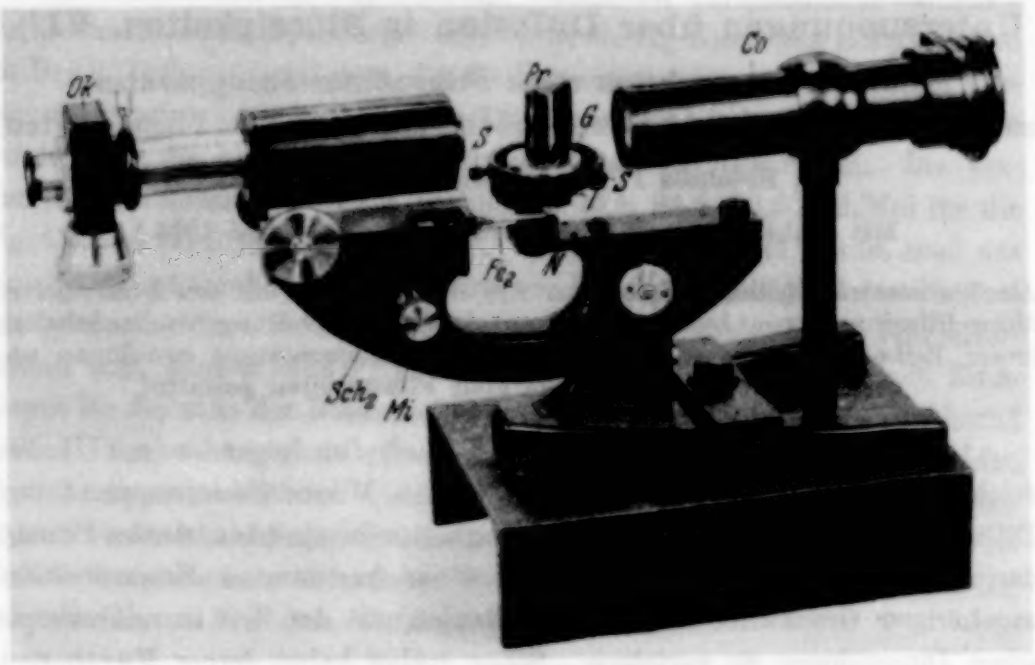


Fig. 1.

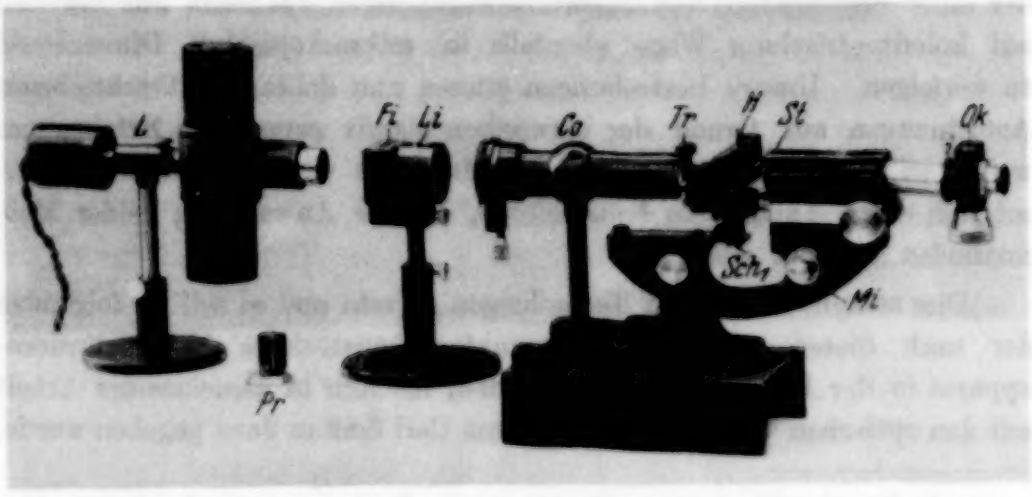


Fig. 2.

Die Fig. 1 zeigt den Apparat mit aufgesetztem Prisma zur Diffusionsmessung an ungefärbten Flüssigkeiten. Fig. 2 zeigt eine Totalansicht der Apparatur mit Beleuchtungsvorrichtung und Farbfilter und dem neuen

Kammerträger zur kolorimetrischen Messung gefärbter Flüssigkeiten; links unten ist das herausgenommene Prisma mit der Diffusionskammer für ungefärbte Flüssigkeiten zu sehen.

2. Am Prinzip der Meßanordnung für ungefärbte Flüssigkeiten ist gegenüber der in der Mitteilung II beschriebenen Apparatur nichts Wesentliches geändert worden, wenn auch die Konstruktion in technischer Hinsicht bedeutend verbessert wurde.

Der Hauptbestandteil der Apparatur, das Prisma mit der seitlich aufgekitteten Diffusionskammer, wurde vollkommen neu konstruiert. Der von uns früher benutzte schmale Schieber, der in der Längsrichtung der Kammer eingeschoben wurde (vgl. II, Fig. 9, 10), hat den Nachteil, daß er sehr dünn ist und sich leicht verbiegt, da er sehr genau in den Führungsspalt hineinpassen muß. Da er ferner innerhalb der Kammer selbst nicht

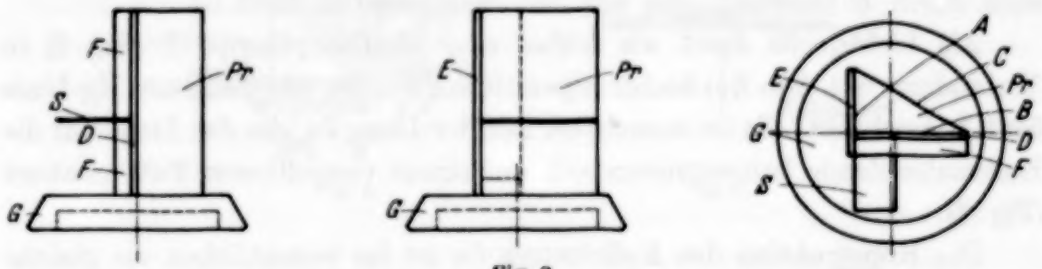


Fig. 3.

geführt ist, muß er sehr genau in die Kammer eingepaßt sein, um ihre beiden Hälften vor dem Herausziehen verläßlich zu trennen. Dies bewirkt aber wieder, daß durch das wiederholte Hinein- und Herausschieben des Schiebers die auf Hochglanz polierten Seitenwände der Kammer in Kürze verkratzt werden und das Prisma neu poliert werden muß.

Bei der in der Fig. 3 im Seiten-, Auf- und Grundriß gezeigten Neukonstruktion wird der Schieber *S* von der Seite, also nicht wie früher in der Beobachtungsrichtung, sondern senkrecht hierzu, in die Kammer hineingeschoben, wobei er in einer Führungsrinne gleitet, die in der seitlichen Wand *F* der Kammer ausgespart ist, welche zu diesem Zwecke bedeutend dicker gemacht werden mußte. Der Schieber hat nunmehr als Breite nicht mehr die *Breite*, sondern die *Länge* der Kammer, wodurch er sehr viel steifer wird und sich kaum verbiegen kann. Er gleitet ferner nicht mehr an den Seitenwänden der Kammer, sondern wird nur gegen die Wand *B* beim Einschieben angedrückt, so daß die Beschädigung der Kammerwände vermieden wird. Da ferner der Schieber jetzt nicht durch die Länge, sondern durch die Breite der Kammer ein- und ausgeschoben wird, ragt er nur ein kleines Stück seiner eigenen Länge in die Kammer hinein und die ganze Ver-

schiebung beträgt nur die Kammerbreite (statt wie früher die Kammerlänge); hierdurch ist die Gefahr der Wirbelbildung in der Flüssigkeit beim Herausziehen des Schiebers wesentlich vermindert. Schließlich ist es, da, wie erwähnt, der Schieber senkrecht zur Blickrichtung geschoben wird, möglich, das Herausziehen des Schiebers direkt im Mikroskop zu beobachten, so daß man, falls doch durch das Herausziehen eine Störung der Grenzschicht entstehen sollte, die betreffende Messung sofort abbrechen kann.

Die weiteren Details der neuen Kammerkonstruktion sind aus der Fig. 3 wohl ohne weiteres klar (die Buchstaben entsprechen den in den Fig. 9 und 10 von II verwendeten). Die Kammer ist seitlich durch die Wand *B* des Prismas *Pr*, durch die aus planparallelen Objektträgern hergestellten Wände *D* und *E* und die oben erwähnte Wand *F* begrenzt. Beobachtet wird durch *E* hindurch, das auf der Innenseite mattiert ist.

Als Lichtquelle dient wie früher eine Hg-Dampflampe *L* (Fig. 2) in Verbindung mit dem Zeißschen Spezialfilter *Fi*, das nur die grüne Hg-Linie 5461 Å durchläßt. Es ist zusammen mit der Linse *Li*, die das Licht auf die Kollimatorblende konzentrieren soll, auf einem verstellbaren Fuß montiert (Fig. 2).

Die Konstruktion des Kollimators *Co* ist im wesentlichen die gleiche wie früher. Die Beobachtung erfolgt ebenfalls, wie früher, mit einem 20fach vergrößernden Mikroskop, das zusammen mit dem Kollimator auf einer festen Bodenplatte justierbar angebracht ist. Als Kammerhalter dient das um eine vertikale Achse drehbare Tischchen *T*, das im Bedarfsfalle durch Anziehen der Schraube Sch_1 (Fig. 2) in seiner Stellung fixiert werden kann. Die konische Bodenplatte *G* des Prismas wird in die Vertiefung auf der Oberseite des Tischchens eingesetzt und durch die seitlichen Schrauben *s* (Fig. 1) justiert und befestigt. Die genaue Nulleinstellung des Prismas (vgl. II, § 3) erfolgt durch Betätigung der Schraube $Schr_2$ (Fig. 1 und 4), deren Mutter an der Mikroskopschiene befestigt ist und deren Spitze gegen die Nase *N* des Tischchens stößt. Die Feder Fe_2 drückt *N* gegen die Schraubenspitze und verbürgt eine sichere Berührung beider Teile. Bei den weiteren Messungen bleibt die Schraube Sch_2 in ihrer Lage und die für den Meßvorgang wesentliche Verdrehung des Prismas erfolgt wie früher durch Betätigung der Mikrometerschraube *Mi* der Feinverstellung des Mikroskops. Die Eichung und die Messungen erfolgen genau so, wie es in den früheren Arbeiten beschrieben wurde.

Als Mikroskopokular dient auch jetzt das Zeißsche Okularschraubenmikrometer *Ok*, in dem außer der horizontalen Strichmarke noch ein hori-

zontaler Spalt passender Breite eingeschoben ist, um das Auge vor zu rascher Ermüdung zu schützen und so die Meßgenauigkeit zu erhöhen. (Außerdem dient der Spalt noch zur Messung gefärbter Lösungen, wie in 3. beschrieben wird.) Die Ablesung der Höhe der Strichmarke bzw. des Spaltes erfolgt an der Trommelteilung des Okularschraubenmikrometers.

3. Um den Mikrodiffusionsapparat auch zur Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten nach den früher von Fürth und Mitarbeitern [1]) entwickelten Methoden zu benutzen, muß, wie oben bereits erwähnt wurde,

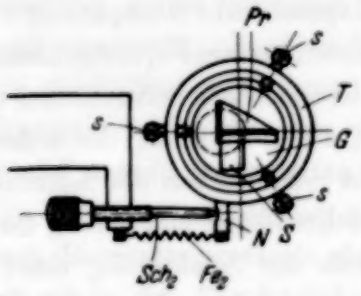


Fig. 4.

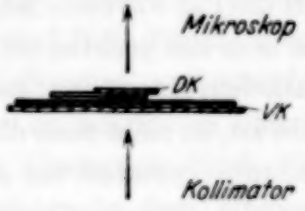


Fig. 5.

Fig. 6a.

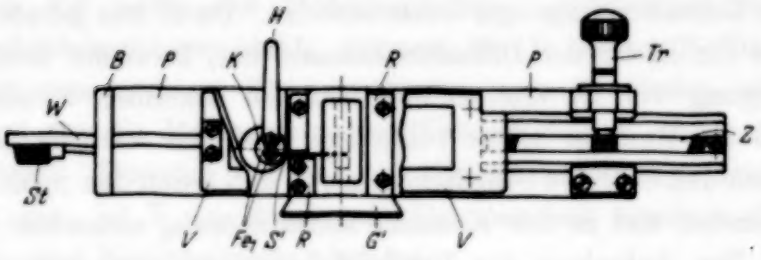


Fig. 6b.

das Prisma durch den Kammerträger ersetzt werden, wie es die Fig. 2 zeigt. Die Details der Konstruktion des Kammerträgers sind aus den Fig. 5 und 6 ersichtlich. Er sitzt auf einer der Grundplatte G für das Prisma völlig gleichen Grundplatte G', die auf dem Tisch T aufgesetzt und durch die Schrauben s befestigt wird. Der Tisch wird so lange gedreht, bis der Kammerträger senkrecht zur Blickrichtung des Beobachters steht und dann durch die Schraube Sch_1 fixiert. Die mikrometrische Drehvorrichtung für den Tisch wird bei dieser Meßmethode nicht benutzt.

Die Grundplatte G' trägt die vertikale Platte P (Fig. 6), die in der Mitte einen rechteckigen Ausschnitt hat, der an der dem Mikroskop ab-

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 609.

gekehrten Seite die Führungsvorrichtung R trägt. Sie dient zur Aufnahme der Diffusionskammer DK, die in R von oben eingeschoben wird. Die Diffusionskammer besteht aus einem rechteckigen, oben offenen und genau planparallelen Glasrahmen, auf den als vordere Begrenzungsfläche ein Objektträger, als hintere ein Deckglas mit Kanadabalsam aufgekittet ist. Durch einen seitlichen Spalt des Glasrahmens in etwa einem Drittel der Höhe der Kammer wird in horizontaler Richtung der aus einem Stahlstreifen bestehende Schieber S' in die Kammer eingeschoben.

Die Betätigung des Schiebers erfolgt auf die folgende Weise: Durch Drehen des Hebels H wird zunächst das aus der Kammer herausstehende Ende des Schiebers, das durch eine entsprechende Aussparung von R hindurchgeführt ist (Fig. 6 b) zwischen den beiden Federn Fe_1 festgeklemmt. Zieht man nun an dem zur rechten Seite des Beobachters befindlichen und in der Fig. 2 ersichtlichen Knopf der Stange St (in Fig. 6 b links,) die in den Klotz K eingeschraubt ist, so zieht man damit den Schieber aus der Kammer heraus. Diese Einrichtung gestattet ein sehr gleichmäßiges und streng horizontales Herausziehen des Schiebers und dadurch die Ausbildung einer scharfen Grenze zwischen den Flüssigkeiten in den beiden Kammerhälften nach dem Herausziehen des Schiebers, was für die weitere korrekte Ausbildung des Diffusionsvorganges wesentlich ist. Da K nur gerade einen Spielraum von der Breite der Diffusionskammer hat, kann der Schieber bei der Betätigung von St nur so weit aus der Kammer herausgezogen werden, daß die Kammer selbst völlig frei wird, der seitliche Schieberspalt aber durch den Schieber abgedichtet ist, so daß durch den Spalt keine Flüssigkeit austreten und in der Kammer keine Störung entstehen kann.

Zur Aufnahme der Vergleichskammern, von denen acht Stück vorgesehen sind, dient der Rahmen V, der mittels der Zahnstange Z und des Triebes Tr längs der Platte P in horizontaler Richtung verschoben werden kann; die Stange W dient hierbei als Führung.

Die Vergleichskammern haben alle genau die gleiche Größe wie die Diffusionskammer und sind nebeneinander auf einem Glasträgerstreifen aufgekittet. Sie werden unten und seitlich durch planparallele Glasstreifen begrenzt, die genau die gleiche Dicke haben, wie der Glasrahmen der Diffusionskammer. Oben sind sie zum Zwecke der Füllung offen, die hintere Begrenzung bildet der eben erwähnte Trägerstreifen, die vordere Begrenzung bilden Deckgläschen, die wieder die gleiche Dicke haben wie die bei der Diffusionskammer verwendeten . Der Abstand je zweier Kammern ist genau gleich ihrer Breite. Auch hier dient als Kittmittel vollkommen durchsichtiger und farbloser Kanadabalsam.

Der Vergleichskammerstreifen *Vk* wird in den oben erwähnten Rahmen *V* von oben so eingesetzt, daß der Trägerstreifen dem Kollimator, die Deckgläserseite der Kammern der Diffusionskammer und dem Mikroskop zugekehrt ist, wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, die den Kammerträger von oben gesehen zeigt. Der Zwischenraum zwischen der Diffusionskammer und den Vergleichskammern ist so eng als möglich gemacht, um die Einstellung des Mikroskops, dessen Objektiv eine geringe Tiefenschärfe hat, auf beide Kammern gleichzeitig mit möglichst geringem Fehler zu ermöglichen.

Durch Betätigung des Triebes *Tr* wird *VK* so eingestellt, daß die Diffusionskammer genau zwischen zwei Vergleichskammern steht, wie es die Fig. 5 erkennen läßt. Im Gesichtsfeld des Mikroskops sieht man dann in der Mitte die Diffusionskammer, rechts und links flankiert von je einer Vergleichskammer. Da das aus dem Kollimator austretende parallele Strahlenbündel sowohl in der Mitte als auch an den Seiten stets die gleiche Glasdicke zu durchsetzen hat, ist auch die Absorption durch die vorderen und hinteren Begrenzungswände der Kammern in der Diffusionskammer ebenso groß, als in den Vergleichskammern, so daß sie bei der kolorimetrischen Messung keinen Fehler bewirken kann. Dadurch, daß man bei einer Stellung von *VK* neben der Diffusionskammer gleichzeitig zwei verschiedene Vergleichskammern sieht, können in je einer Stellung Messungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen gemacht werden, was den Arbeitsaufwand für die Messungen wesentlich verkleinert und auch die Meßzeit verkürzt. Um den Wechsel der Vergleichskammern rasch durchführen zu können, ist *V* am Rande mit Strichmarken versehen, die voneinander um je eine Kammerbreite abstehen.

Zur Beleuchtung kann eine beliebige, genügend starke Lichtquelle Verwendung finden, wobei man auch zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei manchen Farbstoffen mit Vorteil geeignete Farbfilter einschalten kann (das Monochromatfilter *Fi* ist natürlich hier zu entfernen). Zweckmäßigerweise wird ferner zwischen Lichtquelle und Apparat ein Wasserfilter geschaltet, um die ultrarote Strahlung auszufiltern und dadurch die Diffusionskammer vor schädlicher Erwärmung zu schützen, die zu Konvektionsströmungen Anlaß geben könnte.

Der Vorgang bei der Messung ist der gleiche, wie er in den vorhergehenden Arbeiten[1]) beschrieben wurde. Die Vergleichskammern werden mit entsprechend gewählten Verdünnungen der zu untersuchenden Lösung

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 609.

gefüllt. Die einer bestimmten unter diesen Konzentrationen zugehörige Fortschreitungsgeschwindigkeit der Diffusion wird ermittelt, indem die entsprechende Vergleichskammer neben die Diffusionskammer geschoben und durch Verschieben des Okularspaltes in vertikaler Richtung jenes Niveau aufgesucht wird, in dem die die Diffusionskammer und die Vergleichskammer überdeckenden Teile des Spaltes die gleiche Farbtiefe aufweisen. In diesem Moment wird die Zeit an der Uhr und die Höhe an der Trommelteilung des Okularschraubenmikrometers abgelesen. Der gleiche Vorgang wird der Reihe nach auch an den anderen Vergleichskammern, und zwar mehrmals zu verschiedenen Zeiten ausgeführt. Alle weiteren Details entnehme man den zitierten Arbeiten.

Hervorzuheben wäre noch, daß die Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten mit dem Mikrodiffusionsapparat gegenüber den früher verwendeten Methoden mannigfache Vorteile bietet. Gegenüber der ursprünglichen Apparatur von Fürth und Ullmann besteht der Vorteil in der Möglichkeit der Verwendung von acht Vergleichslösungen, statt einer einzigen, wodurch man in einer Versuchsreihe acht statt einer Konzentration durchmessen kann. Gegenüber dem Nistlerschen „Diffusionsmikroskop" besteht der Vorteil darin, daß die Apparatur wesentlich einfacher ist (Verwendung von einem statt zweier verbundener Mikroskope), daß durch den Kollimator eine vollkommen gleichmäßige Beleuchtung des Gesichtsfeldes bei Verwendung einer beliebigen Lichtquelle gewährleistet ist und daß schließlich, wie oben schon erwähnt wurde, in jeder Stellung des Vergleichskammerstreifens gleichzeitig zwei Vergleichskammern zur Messung bereitstehen.

Prag, im Juni 1934.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VII [1]).

Über eine Abänderung der Zuberschen Mikrodiffusionsmethode zur Diffusionsmessung bei sehr kleinen Konzentrationen.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Um mit der Zuberschen Mikromethode Diffusionskoeffizienten auch bei sehr geringen Konzentrationen und in kleinen Konzentrationsintervallen messen zu können, wurde der Versuch gemacht, durch Aufzeichnen der Schattengrenze während des Diffusionsvorganges bei feststehendem Prisma direkt c als Funktion von x und t zu ermitteln. Es zeigt sich, daß der hierbei infolge der Strahlenkrümmung im inhomogenen Medium auftretende Fehler zu vernachlässigen ist, so daß man auf diesem Wege zu eindeutigen Resultaten gelangt, die mit den nach der alten Methode erhaltenen in bester Übereinstimmung stehen.

In der zweiten Mitteilung dieser Reihe wurde von Zuber eine Mikromethode zur Diffusionsmessung an ungefärbten Substanzen angegeben, die besonders gut geeignet ist, um den Diffusionsvorgang in einem sehr großen Konzentrationsintervall während einer kurzen Zeit zu studieren. Derartige Messungen wurden in III und IV bereits veröffentlicht und diskutiert. Eine Verbesserung und Vereinfachung der Apparatur ist in der vorstehenden Mitteilung VI beschrieben. Zum besseren Verständnis des Folgenden soll das Prinzip der Methode hier noch einmal kurz dargestellt werden.

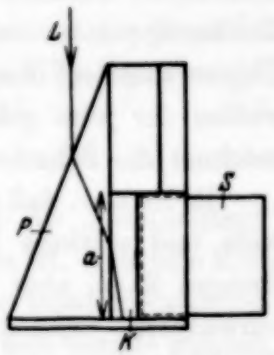


Fig. 1.

Das parallelgerichtete Licht einer monochromatischen Lichtquelle fällt, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, von L auf die eine Fläche des Prismas P, dessen andere Seitenfläche die Diffusionskammer K trägt. Die Schieberführung ist hier bereits der neuen, in VI, 2 beschriebenen Konstruktion entsprechend, eingezeichnet. Aus dem Strahlengang erkennt man, daß das Licht bei einer bestimmten Stellung des Prismas nur dann in die Kammer eintreten kann, wenn der Brechungsindex der Füllsubstanz

[1]) Die früheren Mitteilungen: R. Fürth, ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932; R. Zuber, ebenda S. 280, 291; R. Zuber u. K. Sitte, ebenda S. 306; K. Sitte, ebenda S. 320; R. Fürth u. R. Zuber, ebenda **91**, 609, 1934, sind im folgenden der Kürze halber mit I bis VI zitiert.

einen wohldefinierten Wert überschreitet, der eben von dem Winkel zwischen Prismenflächen und Lichtrichtung abhängt. Man wird also zunächst die ganze Kammer mit Eichlösungen füllen und jedesmal die Prismenstellung suchen, bei der gerade Totalreflexion an a eintritt. Während des Diffusionsvorganges beobachtet man dann bei jeder dieser durch Eichung ermittelten Stellungen zu verschiedenen Zeiten die Entfernung x vom Schieberniveau, in der die Trennungslinie zwischen Licht und Schatten gerade die Prismenkante schneidet, und gewinnt daraus für die Eichkonzentrationen die Höhe x als Funktion der Zeit t.

Die Meßgenauigkeit ist dadurch beschränkt, daß bei den kleinsten Konzentrationen die Drehung des Prismas zu gering wird, um noch exakt feststellbar zu sein. Dies läßt sich natürlich auch durch eine Vergrößerung der Kammertiefe a nicht verbessern. Da aber gerade die Untersuchung an sehr kleinen Konzentrationen oft am wichtigsten ist, wurde ein anderer Weg gesucht, um die Methode auch hierzu anwenden zu können. Es liegt nahe, auf die Drehung des Prismas zu verzichten und statt dessen die Gestalt der Schattengrenze bei festgehaltener Prismenstellung zur Auswertung heranzuziehen.

Man kann zur Eichung in diesem Falle die Lage der Schattengrenzen bei homogener Kammerfüllung ermitteln und erhä't für die verschiedenen Konzentrationen eine Schar von Parallelen zur Prismenkante in verschiedenen Abständen b von dieser, die man am besten mit Hilfe eines Zeichenapparates auf ein Millimeterpapier aufzeichnet. Auf das gleiche Papier markiert man nun während des Diffusionsvorgangs die Schnittstellen der jetzt gekrümmten Schattengrenze mit den Eichgeraden oder zeichnet die Schattengrenze direkt auf.

Es ist klar, daß man in diesem Falle durch Vergrößerung der Kammertiefe und stärkere Mikroskopoptik zu geringeren Konzentrationen vordringen kann, aber die Auswertung der Resultate ist natürlich nur dann einwandfrei, wenn die Strahlenkrümmung, die dadurch bewirkt wird, daß das Licht durch das inhomogene die Kammer füllende Medium hindurchgeht, zu vernachlässigen ist. Nur dann ergibt unsere Zeichnung wirklich direkt c als Funktion von x für verschiedene Zeiten, und dieser Umstand war demnach zuerst zu prüfen. Dabei ist zu bedenken, daß mit der neuen Methode von vornherein nur kleine Konzentrationsintervalle untersucht werden sollen, also auch die $\partial c/\partial x$-Werte, abgesehen von dem Versuchsbeginn, nie sehr groß sein können.

Ferner ist zu erwähnen, daß die Beobachtungszeit zwangsläufig weiter verkürzt wird; einmal durch die Verwendung einer stärkeren Vergrößerung

und außerdem durch den Umstand, daß die Schattengrenze einen möglichst großen Winkel mit den Eichgeraden einschließen muß, wenn die Messung genau sein soll, und das ist nur für nicht zu große Zeiten der Fall. Man wird darin aber keinen Nachteil sehen, denn es ist ohne weiteres möglich, etwa jede halbe Minute das Diffusionsbild zu zeichnen oder zu markieren, so daß man in wenigen Minuten hinreichend viele Werte gewinnt. Bei den provisorischen Messungen, über die im folgenden berichtet werden soll, war die Beobachtungszeit nur noch 5 Minuten.

Da es uns also zunächst nur darauf ankam, die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen und nicht die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde die gleiche Kammer wie bei Zuber verwendet und nur die Vergrößerung des Mikroskops von etwa 25fach auf das Doppelte erhöht. Es wurde der Diffusionsvorgang einer 5%igen Traubenzuckerlösung gegen Wasser untersucht, eines Stoffes, der von Zuber und anderen Autoren[1]) schon öfters gemessen worden ist, und bei dem daher genügend Vergleichsmaterial vorliegt. Als Eichkonzentrationen dienten 1-, 2-, 3- und 4%ige Lösungen. Ferner genügte uns natürlich die Berechnung von D nach dem Fickschen Gesetz an Stelle der in III und IV angeführten genaueren nach dem Boltzmannschen; um aber unsere Messungen nicht mit solchen vergleichen zu müssen, bei denen die Ausgangskonzentration eine andere war, wurde zur Kontrolle der gleiche Diffusionsvorgang auch noch mit der alten Methode untersucht.

Es zeigte sich, daß von einer wesentlichen Krümmung des Strahlenganges offenbar nicht die Rede sein kann. Wie in III ausgeführt ist, gilt ja

$$D = x^2/t \cdot f(v),$$

wo $v = c_1 - c_2/c - c_2$ (c_1, c_2-Ausgangskonzentrationen) die „Verdünnung" bedeutet und $f(v)$ eine bestimmte Funktion von v allein ist. Für jede Konzentration muß dann x^2/t konstant sein; trägt man also zusammengehörige Werte von x^2 und t in einem Diagramm auf, so müssen sich Gerade ergeben, deren Neigung nur von der Konzentration abhängt und zur Berechnung der Diffusionskoeftizienten benutzt werden kann. Diese Linearität der $x^2 - t$-Kurven war auch nach der neuen Methode sehr streng erfüllt, so daß die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach der obenstehenden Formel ohne weiteres ausgeführt werden konnte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Zeile enthält die aus der Mittelwertskurve von Zuber entnommenen Werte D_1

[1]) Z. B. H. Süllmann, Protoplasma **13**, 546, 1931.

[die von Süllmann angegebene Kurve für $D(c)$ ist nur unbedeutend von der Zubers verschieden], die zweite die mit der alten Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten D_2 für $c_1 = 5$, $c_2 = 9$ Gew.-% Traubenzucker, die dritte endlich die entsprechenden Werte D_3 nach dem neuen Meßvorgang. Da nur zwei Meßreihen ausgeführt wurden, ist der mögliche Fehler für D_3 noch etwa $\pm 0{,}25 \cdot 10^{-6}$, doch könnte er durch eine größere Zahl von Beobachtungsreihen auch mit der provisorischen Anordnung noch wesentlich herabgesetzt werden.

Tabelle 1.

c	1	2	3	4
$D_1 \cdot 10^6$	5,80	5,65	5,45	5,31
$D_2 \cdot 10^6$	5,67	5,52	5,20	5,16
$D_3 \cdot 10^6$	5,75	5,36	5,36	5,42

Man sieht, daß die Diffusionskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen recht gut übereinstimmen, so daß die Anwendung des abgeänderten Meßverfahrens zumindest für kleine Konzentrationsintervalle vollkommen gerechtfertigt ist.

Durch die Aufzeichnung der Schattengrenze kann man überdies besonders einfach c als Funktion von x für verschiedene Zeiten ermitteln; man braucht ja nur auf Grund der oben beschriebenen Eichmessungen eine Eichkurve anzulegen, die für jeden Abstand b von der Prismenkante

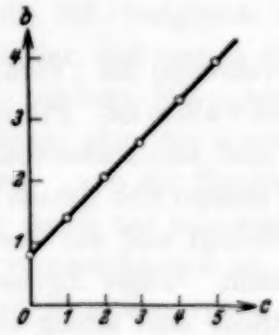


Fig. 2.

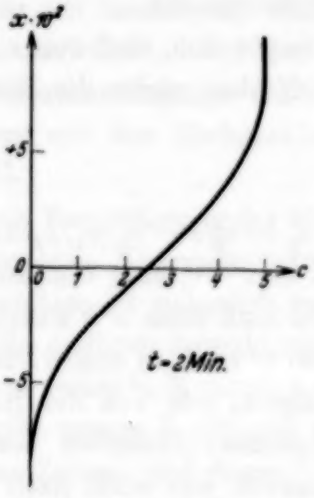


Fig. 3.

das zugehörige c liefert, und kann mit ihrer Hilfe in der Zeichnung beliebig viele Konzentrationen aufsuchen. Als Beispiel sei in Fig. 2 und 3 die Eichkurve und der der Zeichnung entnommene Konzentrationsverlauf für $t = 2$ Minuten aus der ersten Meßreihe wiedergegeben.

Auf diese Aufgabe, $c\,(x)$ für verschiedene Zeiten zu bestimmen, führten uns Untersuchungen, über die in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll; es handelt sich um die gegenseitige Diffusion von Elektrolytlösungen, insbesondere um die Verhältnisse in den sogenannten „Grenzschichten". Da sich erwies, daß für derartige Messungen die alte Methode nicht mehr ausreichte, waren sie die eigentliche Ursache für den Ausbau der neuen Arbeitsweise.

Beobachtet man im Diffusionsbild noch die Stellen, wo die gekrümmte Schattengrenze gerade merklich von den „Asymptoten", nämlich den Schattengrenzen für die beiden Ausgangskonzentrationen, getrennt ist, so kann man noch feststellen, welche extremen Verdünnungen man gerade noch messen kann. Es ergab sich, daß schon mit der unveränderten Kammer und nur 50facher Vergrößerung des Mikroskops die Genauigkeit der ursprünglichen Zuberschen Methode zumindest erreicht wird. Durch Verwendung einer Kammer von größerer Tiefe bei stärkerer Vergrößerung läßt sich die Meßgenauigkeit sogar wesentlich erhöhen.

Wir hoffen, bald auch über die Verwendung der Methode für Diffusionsmessungen an nichtwässerigen Lösungen berichten zu können.

Prag, im Juni 1934.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VIII.

Zur Theorie der „Grenzschicht" verdünnter Elektrolytlösungen.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

1. Es wird eine Kritik der Planckschen Theorie der Grenzschichten verdünnter Elektrolytlösungen gegeben und gezeigt, daß eine konsequente erste Näherung mit seinen Ansätzen zu einfacheren Formeln führt. Beide Rechnungen beziehen sich aber auf einen kaum realisierbaren Grenzfall. 2. Im nichtstationären Fall werden Abschätzungen über den Konzentrationsverlauf angegeben.

1. Stationärer Fall.

Theorien von M. Planck und P. Henderson.

In einer Reihe neuerer Veröffentlichungen[1]) hat Planck den Unterschied zwischen seiner Theorie der Grenzschichten verdünnter Elektrolytlösungen[2]) und der von Henderson[3]) noch einmal klar herausgearbeitet und einige Fälle angegeben, in denen eine Messung der Potentialdifferenzen gestatten würde, eine Entscheidung zwischen diesen Theorien zu treffen. Seine Anregung, ob nicht die im hiesigen Institut entwickelten Mikromethoden der Diffusionsmessung zur Prüfung der Theorien herangezogen werden könnte, führte uns auf die Beschäftigung mit diesem Thema. Über die experimentellen Untersuchungen soll in der nächsten Mitteilung dieser Reihe berichtet werden; hier wollen wir Fragen aus der Theorie der Grenzschichten behandeln, die von einer Kritik der Planckschen Formeln zu einem Versuch führen, eine Näherungslösung für den allgemeinen, nichtstationären Fall der gegenseitigen Diffusion von Elektrolyten zu finden. Es sei daher gestattet, die Theorie von Planck — und ganz kurz auch die von Henderson — hier noch einmal darzustellen.

Planck geht von den allgemeinen Bewegungsgleichungen der Ionen in Elektrolytlösungen aus, die im eindimensionalen Falle lauten:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(u_i R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_i z_i e c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \qquad (i = 1, 2, \ldots n) \qquad (1)$$

[1]) M. Planck, Berl. Ber. 1927, S. 285; 1929, S. 9; 1930, S. 3; 1931, S. 3; 1933, S. 3 (im folgenden als P 1 bis 5 zitiert). — [2]) M. Planck, Wied. Ann. **39**, 161, 1890; **40**, 561, 1890 (im folgenden als I und II zitiert). — [3]) P. Henderson, ZS. f. phys. Chem. **59**, 118, 1907.

für die Anionen und

$$\frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(v_k R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - v_k z_k e \bar{c}_k \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \quad (k = 1, 2, \ldots m) \quad (1')$$

für die Kationen, wobei c_i, $\bar{c}_k$ die Konzentrationen der Anionen bzw. Kationen bedeuten, u_i, v_k die entsprechenden Beweglichkeiten, z_i, z_k die Wertigkeiten, e die Ladung eines g-Ions, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Das Potential φ genügt der Poissonschen Gleichung

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} e \sum_{i,k} (-z_i c_i + z_k \bar{c}_k). \quad (2)$$

Bei beliebig vorgegebener Anfangsverteilung ist die Konzentration als Funktion von Ort und Zeit im allgemeinen vollständig bestimmt durch (1), (1') und (2), doch die Auflösung dieses Gleichungssystems ist eine überaus komplizierte Aufgabe und wurde weder von Planck noch von Henderson direkt versucht. Planck zeigte aber, daß sich eine der wichtigsten Teilfragen, nämlich die nach der Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen einer Lösung, in der alle Ionen die gleiche Wertigkeit besitzen, durch die Einführung einer einfachen und nicht unplausiblen Nebenbedingung sofort erledigen läßt. Denn verlangt man, daß sich in jedem Augenblick und überall die entgegengesetzten Ionenladungen gerade aufheben, daß also die Gleichung

$$\sum_i c_i = \sum_k \bar{c}_k = c \quad (3)$$

(„Gesamtkonzentration" der Anionen gleich der der Kationen $= c$) gilt, und führt man noch zur Abkürzung die Hilfsgrößen

$$\left.\begin{aligned} U &= \sum_i u_i c_i \\ V &= \sum_k v_k \bar{c}_k \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

ein, so erkennt man durch Addition der entsprechenden Gleichungen (1) und (1') sofort, daß das Potentialgefälle $\partial\varphi/\partial x$ der Gleichung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{RT}{z \cdot e} \frac{\frac{\partial}{\partial x}(U - V)}{U + V} \quad (5)$$

genügen muß. Eine ähnliche Betrachtung kann man natürlich auch im Falle verschiedener Wertigkeiten durchführen, wie dies z. B. Johnson[1]) und Plettig[2]) getan haben; wir beschränken uns hier der Einfachheit halber auf die Plancksche Annahme.

[1]) K. R. Johnson, Ann. d. Phys. **14**, 995, 1904. — [2]) V. Plettig, ebenda (5) **5**, 735, 1930.

Für die gesuchte Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen 1 und 2 der Lösung erhält man demnach

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \int_1^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}\,\mathrm{d}x = -\frac{RT}{z \cdot e}\int_1^2 \frac{\frac{\partial}{\partial x}(U-V)}{U+V}\,\mathrm{d}x. \qquad (5')$$

Alle diese Darstellungen versagen aber gerade in dem zu untersuchenden Falle der Berührung zweier Elektrolyte, da die Konzentrationen an der Berührungsstelle unstetig sind, so daß $\partial c/\partial x$ und damit $\partial \varphi/\partial x$ dort unendlich werden. Sowohl Planck als auch Henderson umgehen diese Schwierigkeit dadurch, daß sie die Berührungsfläche durch eine sehr dünne Schicht von der endlichen Dicke δ ersetzen, innerhalb derer sich die Konzentrationen stetig ändern, während sie außen konstant sein und die vorgeschriebenen Werte c_0 und c_0' annehmen sollen. Die Verschiedenheit der Theorien von Planck und Henderson liegt nun gerade in der Berechnung des Konzentrationsverlaufes innerhalb dieser dünnen Schicht, der ja natürlich für das Resultat von entscheidender Bedeutung ist.

Der Plancksche Ansatz ist der allgemeinere: er sucht die stationäre Lösung des durch die Gleichungen (1), (1′) und (2) definierten Diffusionsproblems, die der Nebenbedingung (3) genügt und den Randbedingungen $c = c_0$ für $x \leqq 0$ und $c = c_0'$ für $x \geqq \delta$ entspricht (vgl. II, S. 565). Die Gleichungen (1) und (1′) gehen also über in

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial x}\left(u_i R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_i z e \cdot c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right), \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial x}\left(v_k R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - v_k z e \bar{c}_k \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right), \end{aligned}\right\} \qquad (1^*)$$

aus denen durch einmalige Integration folgt:

$$\left.\begin{aligned} A_i &= RT\frac{\partial c_i}{\partial x} + z e c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (i = 1, 2, \ldots n) \\ B_k &= RT\frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - z e \bar{c}_k \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (k = 1, 2, \ldots m) \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Die Addition der ersten n und der zweiten m Gleichungen (6) liefert zwei Bedingungen für die Gesamtkonzentration c und das Potentialgefälle $\partial \varphi/\partial x$

$$\left.\begin{aligned} A &= RT\frac{\partial c}{\partial x} + z e \cdot c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ B &= RT\frac{\partial c}{\partial x} - z e \cdot c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

in denen A und B zur Abkürzung für $\sum_i A_i$ und $\sum_k B_k$ gesetzt ist.

Aus (7) ergibt sich erstens für c die Gleichung

$$2RT\frac{\partial c}{\partial x} = A + B$$

oder durch Integration

$$c = (A + B)\,x + \text{const.}$$

Die Konstanten erhält man aus den Randbedingungen, so daß c endlich in der Form

$$c = \frac{c_0' - c_0}{\delta}\cdot x + c_0 \tag{8}$$

dargestellt werden kann.

Ferner leitet man aus (7) durch Subtraktion für $\partial\varphi/\partial x$ die Bestimmungsgleichung

$$2z\cdot e\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{A - B}{c}$$

ab, also unter Benutzung von (8)

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{(A - B)\,\delta}{2ze[(c_0' - c_0)\,x + c_0\delta]}, \tag{9}$$

und daraus für die gesuchte Potentialdifferenz zwischen den Stellen $x = 0$ und $x = \delta$:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{(A - B)\,\delta}{2ze\,(c_0' - c_0)}\log\frac{c_0'}{c_0}. \tag{10}$$

Um die Konstante $A - B$ zu bestimmen, schreibt Planck Gleichung (10) in der Form

$$(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{R\log\xi}{z\cdot e} \tag{10'}$$

[vgl. II, (11) und B 2, (4)] mit der Abkürzung

$$\xi = \left(\frac{c_0'}{c_0}\right)^{\frac{(A-B)\,\delta}{2\,(c_0' - c_0)\cdot R}} \tag{11}$$

Dann kann er zeigen, daß ξ der transzendenten Gleichung [vgl. II (13)]

$$\frac{\xi\,U_0' - U_0}{V_0 - \xi\,V_0'} = \frac{\log\frac{c_0'}{c_0} - \log\xi}{\log\frac{c_0'}{c_0} + \log\xi}\cdot\frac{\xi\,c_0' - c_0}{c_0' - \xi\,c_0} \tag{12}$$

genügen muß. (U_0, U_0', V_0, V_0' bedeuten die Werte von U und V für $x = 0$ und $x = \delta$). Damit ist die Aufgabe, die Potentialdifferenzen an der Grenz-

schicht zu bestimmen, gelöst und mit Hilfe von (9) kann man auch den Verlauf der Einzelkonzentrationen c_i, $\bar{c}_k$ in der Schicht berechnen.

Die Überlegungen, die Henderson zu seiner Annahme über den Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht führen, sind thermodynamischer Natur. Wir wollen sie nicht im einzelnen wiedergeben, da wir nur seine Ergebnisse im folgenden brauchen. Jedenfalls führen sie zu dem Schluß, daß nicht nur die Gesamtkonzentration, wie bei Planck, sondern auch die Einzelkonzentrationen sich in der Schicht linear ändern. Dann ergibt sich für die Potentialdifferenz [vgl. B 1 (6)]

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{H}} = \frac{R\,T}{z \cdot e} \frac{U_0 - U_0' - V_0 + V_0'}{U_0 - U_0' + V_0 - V_0'} \log \frac{U_0 + V_0}{U_0' + V_0'}. \tag{13}$$

Die beiden Formeln (10) und (13) stimmen natürlich im allgemeinen nicht überein. Da aber die von Henderson behauptete Linearität der Einzelkonzentrationen nicht die allgemeine stationäre Lösung von (1) und (1′) ist, wird man erwarten, daß (10) und nicht (13) die tatsächlichen Verhältnisse richtig wiedergibt, denn an der Gültigkeit der Grundgleichungen (1) kann kaum gezweifelt werden. Wir werden später noch Gelegenheit haben, das vorhandene experimentelle Material für dieses Problem zu diskutieren, obwohl dies bereits des öfteren geschehen ist [B 3 bis 5, Shu-Tsu-Chang[1])]. Es wird sich aber herausstellen, daß keine der angegebenen Formeln einen Anspruch auf Richtigkeit erheben darf, denn auch die Plancksche Theorie weist innere Widersprüche auf. Dies gilt es zunächst zu beweisen.

Die grundlegende Nebenbedingung (3), auf der alle weiteren Rechnungen Plancks basieren, hat zur Folge, daß die Potentialgleichung (2) die Laplacesche Gestalt

$$\Delta \varphi = 0 \tag{2'}$$

erhält. Dagegen folgt aber aus Gleichung (9) nur dann ein verschwindendes $\Delta \varphi$, wenn $(A - B) = 0$, also $\varphi = \text{const}$. Die Einführung der Nebenbedingung (3) ist also zumindest für den stationären Fall nicht gerechtfertigt, wie sich aus diesen Überlegungen ohne weitere Untersuchungen zeigt, und wenn eine Potentialdifferenz existieren soll, so kann sie nicht der Planckschen Formel entsprechen.

Es wäre natürlich berechtigt, sie als eine erste Näherung anzusehen — und wahrscheinlich als eine gute Näherung, denn die Abweichungen von (3), die den auftretenden Ladungen entsprechen, können gewiß nicht groß sein. Wollen wir aber Gleichung (1), ausgehend von der Bedingung

[1]) Shu-Tsu-Chang, Ann. d. Phys. (5) **16**, 513, 1933.

verschwindender Ladung, durch sukzessive Approximation lösen, dann legt Gleichung (2′) einen anderen Weg nahe, der wirklich auch ohne Auflösung einer so unangenehmen transzendenten Gleichung wie (12) zum Ziele führt.

Durch Integration von (2′) erhalten wir

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = C$$

mit *konstantem* C. Setzen wir dies in (1*) ein, so ergibt sich ein Gleichungssystem mit konstanten Koeffizienten, dessen Lösungen man ohne weiteres angeben kann. Um zunächst C zu bestimmen, benutzen wir (4) und formen (1*) zu Differentialgleichungen für U und V um

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + K U\right) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial V}{\partial x} - K V\right) &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei wir zur Abkürzung die neue Konstante

$$K = \frac{z \cdot e}{R T} \cdot C \tag{15}$$

einführen.

Durch Integration von (14) erhält man direkt unter Benutzung der Randbedingungen $U = U_0$, $V = V_0$ für $x = 0$ und $U = U_0'$, $V = V_0'$ für $x = \delta$

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{U_0 (e^{-Kx} - e^{-K\delta}) + U_0' (1 - e^{-Kx})}{1 - e^{-K\delta}}, \\ V &= \frac{V_0 (e^{Kx} - e^{K\delta}) + V_0' (1 - e^{Kx})}{1 - e^{K\delta}}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Setzen wir nun (16) in (14) ein, so muß das eine einfache Gleichung für K ergeben, in der die Variable x nicht mehr vorkommt. Tatsächlich ergibt sich nach einfacher Rechnung

$$K = \frac{1}{\delta} \log \frac{U_0 + V_0'}{U_0' + V_0}$$

und daher für das Potentialgefälle nach (15)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{\delta} \frac{R T}{z e} \log \frac{U_0 + V_0'}{U_0' + V_0}, \tag{17}$$

oder für die gesamte Potentialdifferenz zwischen 1 und 2 wegen $\partial \varphi / \partial x = \text{const}$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R T}{z e} \log \frac{U_0 + V_0'}{U_0' + V_0}. \tag{18}$$

Gleichung (18) ist im allgemeinen keine Lösung der Planckschen transzendenten Gleichung (12), nur im Spezialfall $c_0 = c_0'$ gehen beide in die gleiche Formel über, die wir für binäre Elektrolyte mit den Beweglichkeiten u_1, v_1 bzw. u_2, v_2 noch einmal anschreiben:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{ze} \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}. \tag{19}$$

In diesem Falle kann man auch das System (1*) direkt integrieren. Wie geben die Lösungen wieder für den Fall an, daß für $x \leqq 0$ die Konzentration des ersten Elektrolyten (mit den Beweglichkeiten u_1, v_1) konstant gleich c_0, die des zweiten (u_2, v_2) dagegen Null ist und für $x \geqq \delta$ umgekehrt die des zweiten gleich c_0' ist und die des ersten verschwindet. Innerhalb der Schicht ist dann der Konzentrationsverlauf durch

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0 (e^{-Kx} - e^{-K\delta})}{1 - e^{-K\delta}}, & \bar{c}_1 &= \frac{c_0 (e^{Kx} - e^{K\delta})}{1 - e^{K\delta}}, \\ c_2 &= \frac{c_0' (1 - e^{-Kx})}{1 - e^{-K\delta}}, & \bar{c}_2 &= \frac{c_0' (1 - e^{Kx})}{1 - e^{K\delta}}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

dargestellt, oder, wenn wir noch für K aus (17) einsetzen:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0 (u_2 c_0' + v_1 c_0)}{u_2 c_0' + v_1 c_0 - u_1 c_0 - v_2 c_0'} \left\{1 - \left(\frac{u_1 c_0 + v_2 c_0'}{u_2 c_0' + v_1 c_0}\right)^{1 - \frac{x}{\delta}}\right\}, \\ \bar{c}_1 &= \frac{c_0 (u_1 c_0 + v_2 c_0')}{u_1 c_0 + v_2 c_0' - u_2 c_0' - v_1 c_0} \left\{1 - \left(\frac{u_2 c_0' + v_1 c_0}{u_1 c_0 + v_2 c_0'}\right)^{1 - \frac{x}{\delta}}\right\}, \\ c_2 &= \frac{c_0' (u_1 c_0 + v_2 c_0')}{u_1 c_0 + v_2 c_0' - u_2 c_0' - v_1 c_0} \left\{1 - \left(\frac{u_2 c_0' + v_1 c_0}{u_1 c_0 + v_2 c_0'}\right)^{x/\delta}\right\}, \\ \bar{c}_2 &= \frac{c_0' (u_2 c_0' + v_1 c_0)}{u_2 c_0' + v_1 c_0 - u_1 c_0 - v_2 c_0'} \left\{1 - \left(\frac{u_1 c_0 + v_2 c_0'}{u_2 c_0' + v_1 c_0}\right)^{x/\delta}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Höhere Näherungen zu berechnen, wäre eine sehr mühevolle Aufgabe, die auszuführen sich aus zwei Gründen nicht lohnt. Einmal können ja, wie schon oben erwähnt, die Fehler, die wir durch die unkonsequente Annahme (2') machen, nicht sehr groß sein, denn die auftretenden Ladungen bleiben gewiß immer klein und nach allgemeinen Sätzen sind dann auch die Lösungen der exakten Gleichung (1) von denjenigen unserer näherungsweise richtigen Gleichungen (1*) nicht sehr verschieden. Zweitens aber dürfte es überhaupt unmöglich sein, die von Planck angegebenen Randbedingungen genau zu realisieren. Zweifellos entsprechen die Verhältnisse, die beim gewöhnlichen Übereinanderschichten zweier Lösungen eintreten, nicht den Planckschen Bedingungen; hier wird einfach eine ungestörte gegenseitige Diffusion der beiden Flüssigkeiten ineinander stattfinden

und es ist nicht einzusehen, warum sich eine stationäre Schicht von einer bestimmten Dicke ausbilden sollte. Im Gegenteil: die Gleichungen (1) haben zur Folge, daß schon beliebig kurze Zeit nach dem Übereinanderschichten bereits an allen Stellen jedes c_i und $\bar{c}_k$ von Null verschieden sein muß.

Es hätte allenfalls einen Sinn, von einer „Grenzschicht" zu sprechen, außerhalb der die Konzentrationen noch unverändert sind, wenn man den Kontinuumsstandpunkt verläßt und im Sinne von Frank[1]) eine endliche „Fortpflanzungsgeschwindigkeit" der Diffusion definiert. Darunter versteht Frank den mittleren Weg des ersten, am weitesten von der ursprünglichen Trennungsfläche entfernten Ions, und man könnte tatsächlich als Dicke δ der Grenzschicht die Summe der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des ersten Elektrolyten in den zweiten und umgekehrt ansehen; denn außerhalb dieses Gebietes ist wirklich die Konzentration der eindringenden Elektrolyten Null, wie es von der Planckschen Grenzschicht verlangt wird. Trotzdem geht es natürlich nicht an, etwa diese Größe auszurechnen und als zeitlich variables δ an Stelle des konstanten bei Planck in die entsprechenden Formeln einzusetzen, da man gewiß nicht annehmen kann, daß der Konzentrationsverlauf innerhalb dieser „Schicht" einer stationären Verteilung entsprechen soll.

Im folgenden wird es daher unsere Aufgabe sein, den nichtstationären Fall zu untersuchen. Es ist zunächst naheliegend, die Frage zu stellen, ob nicht vielleicht wenigstens dann die Nebenbedingung (3), die im stationären Falle versagte, aufrechterhalten werden kann, ob also der zeiliche Ablauf des Diffusionsvorganges so erfolgen kann, daß die Ladungen immer und an allen Stellen verschwinden und das Potentialgefälle nur eine Funktion der Zeit ist.

Daß das Potentialgefälle nicht auch zeitlich konstant sein kann, ist aus physikalischen Gründen unmittelbar und ohne Rechnung klar, läßt sich aber auch sofort beweisen. Denn wenn $\partial\varphi/\partial x = C$ ist und daher das System (1) die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(u_i R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_i z e \cdot C \cdot c_i\right), \\ \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(v_k R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - v_k z e \cdot C \cdot \bar{c}_k\right) \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

hat, so kann man alle diese Gleichungen stets durch eine einfache Transformation auf die Gestalt der Fickschen Gleichung mit konstantem

[1]) Ph. Frank, Phys. ZS. **19**, 516, 1918.

Diffusionskoeffizienten bringen und das „Quellenintegral" der transformierten Gleichung bestimmen. Man gelangt dann zu Lösungen der Form

$$\left.\begin{aligned} c_i &= \frac{c_0^i}{2}\left\{1-\psi\left(\frac{x+u_i z e C\cdot t}{2\sqrt{u_i R T}}\right)\right\}, \\ \bar{c}_k &= \frac{c_0^k}{2}\left\{1-\psi\left(\frac{x-v_k z e C\cdot t}{2\sqrt{v_k R T}}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

und hätte nachträglich C so zu bestimmen, daß die Nebenbedingung (3) erfüllt ist. Das ist aber mit keinem konstanten C zu erreichen.

Es erweist sich, daß auch im nichtstationären Falle die Nebenbedingung (3) nicht angesetzt werden darf, da sie im allgemeinen dem System (1) und (2) widerspricht. Eine genauere Analyse zeigt nämlich, daß das System (1) zusammen mit (2) bereits ein vollständiges ist; die Rechnungen, die diesen Beweis liefern, wollen wir hier nicht wiedergeben, da sie ja auf bekannten, allgemeinen Sätzen über Differentialgleichungssysteme beruhen und ihre Ausführung nur zeitraubend ist, aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten enthält.

Trotzdem also die Ladungen keineswegs dauernd verschwinden, würde man praktisch mit dem Ansatz, daß das Potentialgefälle nur eine Funktion der Zeit ist, rechnen können, wenn die Rechnung dadurch wesentlich vereinfacht würde. Dies ist aber nicht der Fall.

2. Nichtstationärer Fall.

Unsere Aufgabe ist es jetzt, das System (1) ohne jede Nebenbedingung zumindest approximativ zu lösen. Wir hätten also eine „Störungsrechnung" durchzuführen, indem wir zunächst von den Lösungen für die freie Diffusion der beiden Elektrolyten in das Lösungsmittel ausgehen, sie in die Gleichung (5) für das Potentialgefälle $\partial\varphi/\partial x$ einsetzen und mit diesem Wert in die ursprünglichen Gleichungen (1) zurückgehen müßten. Dieser Weg ist zwar prinzipiell der übliche und konsequent, wäre aber in unserem Falle überaus kompliziert, denn das neue System von Bestimmungsgleichungen für die c wäre nicht mehr linear und die Behandlung von derartigen nichtlinearen parabolischen Differentialgleichungen zweiter Ordnung ist ein Problem, das bisher in so allgemeinen Fällen noch nicht in Angriff genommen werden konnte.

Wir müssen daher einen anderen Weg suchen, um zu Näherungslösungen zu kommen, ohne auf andere als lineare Gleichungen zu stoßen.

Diese Aufgabe ist durch Reihenentwicklungen lösbar und wurde von Gevrey[1]) in ziemlich vollständiger Weise erledigt. Da seine Arbeit aber ziemlich wenig bekannt zu sein scheint, sei mir gestattet, die für das Folgende wichtigsten Ergebnisse hier zusammenzustellen.

Eine Funktion $z(x, y)$ genüge der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + a\frac{\partial z}{\partial x} + b\frac{\partial z}{\partial y} + c\,z + f = 0 \tag{24}$$

und nehme auf einem Stück einer Charakteristik sowie längs zweier durch die Endpunkte dieses Stückes gelegter Kurven vorgegebene Werte an. (Die Charakteristiken sind die Geraden $y = \text{const.}$) Dann kann man stets Lösungen von (24) im Innern eines Bereiches B_y finden, der durch die angegebene Charakteristik, die beiden Kurven und eine weitere beliebige Charakteristik begrenzt ist, wenn diese nur die „Ränder" schneidet. Diese Lösung muß der folgenden Integrodifferentialgleichung genügen:

$$z(x,y) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\iint_{B_y}\left[a(\xi,\eta)\frac{\partial z(\xi,\eta)}{\partial \xi} + c(\xi,\eta)\cdot z(\xi,\eta)\right]G(\xi,\eta;x,y)\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta + \zeta(x,y), \tag{25}$$

wobei die „Greensche Funktion" $G(\xi, \eta;\ x, y)$ mit der „Fundamentallösung" $U(\xi, \eta;\ x, y)$

$$U(\xi,\eta;x,y) = \frac{1}{\sqrt{y-\eta}}\,e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4(y-\eta)}} \tag{26}$$

durch eine andere Integrodifferentialgleichung verknüpft ist, aber speziell der Bedingung

$$G(\xi,\eta;\ x,y) = g\,U(\xi,\eta;\ x,y);\quad 0 \leqq g \leqq 1 \tag{27}$$

gehorchen muß, und $\zeta(x, y)$ diejenige Lösung der homogenen Gleichung $Dz \equiv \dfrac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \dfrac{\partial z}{\partial y} = 0$ ist, welche die für z vorgeschriebenen Randbedingungen erfüllt.

Gleichung (25) läßt sich umformen in die einer Reihenentwicklung zugänglichere Form

$$z = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\iint_{B_y}\left(\frac{\partial\, aU}{\partial\xi} - c\,U\right)z\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta - \bar{z}, \tag{28}$$

die durch den Ansatz

$$z = z_0 + z_1 + z_2 + \cdots + z_n + \cdots \tag{29}$$

[1]) F. Gevrey, Journ. d. Math. (6) 9, 305, 1913.

und

$$D z_n = a \frac{\partial z_{n-1}}{\partial x} + c z_{n-1} \tag{30}$$

gelöst wird. Für die z_n gilt dann die Rekursionsformel

$$z_n = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a U}{\partial \xi} - c U \right) z_{n-1} \, \mathrm{d}\xi \, \mathrm{d}\eta - \bar{z}_n. \tag{30'}$$

Dabei bedeuten z_0 und die $\bar{z}_n$ Lösungen von $Dz = 0$, die den für z vorgeschriebenen Randbedingungen genügen bzw. am Rande die Werte des Integrals in der Rekursionsformel annehmen.

Die Auswertung ist in unserem Falle noch dadurch kompliziert, daß die Koeffizienten a und c, die im wesentlichen mit $\partial \varphi / \partial x$ und $\partial^2 \varphi / \partial x^2$ übereinstimmen, noch nicht als Funktionen von x und t bekannt sind, sondern durch die Gleichung (2) eingeführt werden. Es ist natürlich nicht zweckmäßig, etwa durch eine nochmalige Differentiation φ zu eliminieren und von den Gleichungen dritten Grades auszugehen, die nur noch c, x und y enthalten, sondern man wird wieder mit sukzessiver Approximation auszukommen trachten. Man hätte im Prinzip zwei Näherungsverfahren durchzuführen: zunächst mit den Lösungen der homogenen Gleichung die Koeffizienten a und c zu bilden, dann die Formeln (28) und (29) zu verwenden, um eine erste Näherung zu gewinnen, aus dieser weiter neue Näherungen für a und c abzuleiten und das Verfahren zu wiederholen.

Wenn man sich aber damit begnügen will, eine Schranke für die Zusatzglieder anzugeben, so kann das bereits in zwei Schritten erreicht werden. Denn aus (25) läßt sich außer der durch (29) und (30) definierten Reihe noch eine andere ableiten, die rascher als die erste konvergiert, aber nicht so leicht auszuwerten ist, nämlich

$$z_n = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a G}{\partial \xi} - c G \right) z_{n-1} \, \mathrm{d}\xi \, \mathrm{d}\eta - \bar{z}_n.$$

Da die Glieder dieser Reihe mit unseren Koeffizienten alternierendes Vorzeichen haben, lehrt die Darstellung (27) der Greenschen Funktion, daß die erste Näherung unserer ursprünglichen Reihe tatsächlich die größte mögliche Abweichung von z_0 darstellt. Dies kann natürlich auch durch direkte Konvergenzüberlegungen bewiesen werden, die aber hier wegen ihrer Umständlichkeit nicht wiedergegeben werden sollen.

Die Anwendung der Resultate von Gevrey könnte man sich nun so vorstellen, daß man, wie dort, in nullter Näherung von den Gleichungen

ausgeht, die man durch Streichung der Glieder mit $\partial c/\partial x$ und c erhält; das wäre die Ficksche Gleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = u_i R T \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \text{ bzw. } \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} = v_k R T \frac{\partial^2 \bar{c}_k}{\partial x}. \tag{31}$$

Man muß aber bedenken, daß das Näherungsverfahren aus physikalischen Gründen nur so lange sinnvoll bleibt, als die Zusatzglieder wirklich nur kleine Störungen an der (31) entsprechenden Verteilung bewirken; sonst ist die Konvergenz zu schlecht. Diese Bedingung ist höchstens ausnahmsweise während Zeiten erfüllt, wie sie für die Experimente in Frage kommen, in allgemeinen Fällen würden schon nach Bruchteilen von Sekunden so gewaltige Ladungen auftreten, daß ihre Wirkung um viele Größenordnungen stärker wäre als die „osmotische Kraft", die zu (31) führt. Von einer kleinen Störung ist also nicht mehr die Rede.

Man könnte daher daran denken, so vorzugehen, wie es im Falle der Diffusion eines Elektrolyten in sein Lösungsmittel üblich ist: daß man aus der Bedingung verschwindender Ladung für $\partial \varphi/\partial x$ einen Ausdruck gewinnt, der, in die ursprünglichen Gleichungen eingesetzt, das System zu einem homogenen macht. Dort erhält man bekanntlich das Resultat, daß der Vorgang durch die Ficksche Gleichung mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten

$$D_{ik} = 2 R T \frac{u_i v_k}{u_i + v_k}$$

beschrieben werden kann. Ein analoges Ergebnis läßt sich aber in unserem Falle nicht ableiten; es gelingt nicht, zu einem auf einfache Weise nur durch die u_i, v_k definierten Diffusionskoeffizienten zu kommen.

Die Überlegung, daß die gegenseitige Beeinflussung der Elektrolyte nicht in einer kleinen Störung der Diffusion des Einzelions, sondern der einzelnen Elektrolyte besteht, könnte schließlich nahelegen, als nullte Näherung die Ficksche Gleichung mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten für die Paare von Ionensorten zu verwenden. Auch dieser Weg ist nicht gangbar, denn bildet man mit diesen Näherungslösungen aus der Poissonschen Gleichung die Ausdrücke für Ladungen, Feldstärke und Potential, so erhält man natürlich $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \equiv 0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial x} \equiv 0$, $\varphi = \text{const.}$ Da andererseits klar ist, daß der Vorgang sich von der gewöhnlichen Diffusion in das Lösungsmittel unterscheidet (es sind ja die Lösungen der Fickschen Gleichung mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten nicht die allgemeinen Lösungen des Systems (1)), wurde ein Ausweg

gewählt, der beiden Umständen Rechnung trägt: kleine Ladungen und kleine Störung der unbeeinflußten Diffusion — dafür aber zunächst nur den funktionalen Charakter der Abweichungen von den „ungestörten" Lösungen anzugeben, und erst im nachhinein auch ihre Größenordnung festzulegen gestattet.

Als nullte Näherung benutzen wir rein formal Lösungen der Fickschen Gleichung mit Koeffizienten D_s, von denen wir vorerst nur wissen, daß sie wenig von den Nernstschen Werten verschieden sind und daß dem Ion mit größerer Beweglichkeit auch der größere Diffusionskoeffizient entsprechen wird (man könnte vielleicht noch andere Aussagen machen, z. B. daß die Differenz dieser „Diffusionskoeffizienten" $D_i - D_k$ für zwei Ionensorten der entsprechenden Differenz der Beweglichkeiten proportional ist, aber das ist unnötig). Wir werden bald sehen, daß tatsächlich *nur* dann die Ladungen klein bleiben, wenn $D_i - D_{ik}$ und $D_k - D_{ik}$ sehr klein sind; nur mit unseren willkürlichen D_s können wir also auf gute Konvergenz des Rechenverfahrens hoffen.

Im folgenden beschränken wir uns wieder auf den wichtigsten Fall, den zweier Elektrolyte mit der gleichen Wertigkeit z und den Anfangskonzentrationen c_0 und c_0'. Wir wollen ferner zur besseren Übersicht unsere Bezeichnungen der von Gevrey anpassen und nennen die $c_1, c_2, \bar{c}_1, \bar{c}_2$ der Reihe nach z_s $(s = 1, 2, 3, 4)$, $D_s \cdot t = y_s$, $\pm ze/RT \dfrac{\partial \varphi}{\partial x} = a_s$, $\pm ze/RT \dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = c_s$. Dann sind die unseren Randbedingungen im Unendlichen angepaßten nullten Näherungen

$$z_0^s = \frac{c_0}{2}\left\{1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right)\right\} (s = 1,3) \text{ bzw. } z_0^s = \frac{c_0'}{2}\left\{1 + \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right)\right\} (s = 2,4, \quad (32)$$

wobei ψ die Gaußsche Fehlerfunktion bedeutet.

Den z_0 entspricht eine nullte Näherung φ^0 für das Potential

$$\frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_k (\pm z c) z_0^k$$

oder speziell in unserem Falle

$$\frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} ze \left\{\frac{c_0}{2}\left[\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_3 t}}\right)\right] + \frac{c_0'}{2}\left[\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_4 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)\right]\right\}.$$

Wir schreiben dafür zur Abkürzung

$$\frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial x^2} = -\frac{2\pi}{\varepsilon} ze \sum_k c_0^k \varrho_k \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right), \quad (33)$$

wobei für die ϱ_k die Zahlen ± 1 in der entsprechenden Reihenfolge $(+1, -1, -1, +1)$ einzusetzen sind und für die $c_0^k : c_0$ $(k = 1, 3)$ bzw. c_0' $(k = 2, 4)$. Weiter brauchen wir den Ausdruck

$$\frac{\partial \varphi^0}{\partial x} = -\frac{2\pi}{\varepsilon} z e \sum_k c_0^k \varrho_k \left(\int \psi\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{D_k t}}\right) \mathrm{d}\alpha \right)_x = -\frac{4\pi}{\varepsilon} z e \sum_k c_0^k \varrho_k \sqrt{D_k t} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}} \psi(\beta)\, \mathrm{d}\beta \quad (34)$$

und kennen damit die Koeffizienten der ersten Näherungsgleichung.

Die Bestimmungsgleichung für z_1^s

$$z_1^s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a_0^s U}{\partial \xi} - c_0^s U \right) z_0^s \,\mathrm{d}\xi \,\mathrm{d}\eta - \overline{z_1^s}$$

reduziert sich wegen $c_s = \dfrac{\partial a_s}{\partial \xi}$ in unserem Falle noch zu

$$z_1^s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} a_0^s \frac{\partial U}{\partial \xi} z_0^s \,\mathrm{d}\xi \,\mathrm{d}\eta - \overline{z_1^s}, \quad (35)$$

worin nur noch für a_0^s nach (34) der Ausdruck

$$a_0^s(\xi, \eta) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{RT} \sum_k c_0^k \varrho_k \sqrt{\eta_k} \int_0^{\frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}} \psi(\beta)\, \mathrm{d}(\beta) \quad (36)$$

eingesetzt werden muß. Der Bereich B_y erstreckt sich über ξ von $-\infty$ bis $+\infty$, über η von 0 bis y_s.

Mit (36) erhalten wir aus (35) durch partielle Integration zunächst

$$z_1^s = \frac{2\sqrt{\pi}}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{RT} \sum_k c_0^k c_0^s \varrho_k \iint_{B_y} U \left\{ \psi_k (1 - \varrho_s \psi_s) - \varrho_s \cdot 2\sqrt{\eta_s} \frac{\partial \psi_s}{\mathrm{d}\xi} \int_0^{\frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}} \psi(\beta)\, \mathrm{d}\gamma \right\} \mathrm{d}\xi \,\mathrm{d}\eta - \overline{z_1^s}.$$

(Der Index bei den ψ-Funktionen soll andeuten, ob die Variable η_k oder η_s einzusetzen ist.) — Unter Benutzung einer Hilfsfunktion

$$\Phi_{ks}(\xi, \eta) = \psi_k (1 - \varrho_s \psi_s) - 2\sqrt{\eta_s} \cdot \varrho_s \frac{\partial \psi_s}{\partial \xi} \int_0^{\frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}} \psi(\beta)\, \mathrm{d}\beta \quad (37)$$

$\left(\text{man bedenke, daß } \eta_k = \sqrt{\dfrac{D_k}{D_s}}\, \eta_s\right)$ erhalten wir zunächst

$$z_1^s = \frac{2\sqrt{\pi}}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{RT} \sum_k c_0^k c_0^s \varrho_k \int_0^{y_s} \int_{-\infty}^{\infty} U \Phi_{ks}\, \mathrm{d}\xi \,\mathrm{d}\eta - \overline{z_1^s}. \quad (38)$$

Eine Integration von (38) ist natürlich in geschlossener Form unmöglich, und zu einer exakten numerischen Auswertung wäre ein Arbeitsaufwand erforderlich, der in keinem Verhältnis zu dem Wert des Ergebnisses stünde. Wir haben daher, zumal es uns ja nur auf die Angabe oberer Grenzen für die z_1^s ankommt, auf eine genaue Bestimmung dieser Integrale verzichtet und nehmen eine Approximation vor, die durch die Gestalt der Funktion Φ nahegelegt wird. Diese ist in Fig. 1 für den einfachsten Fall, $s = k$, dargestellt. Dabei haben wir noch als Variable $\omega = \dfrac{\xi}{2\sqrt{\eta}}$ eingesetzt und $\varrho_s = +1$ angenommen; für $\varrho_s = -1$ sind einfach ω und $-\omega$ zu vertauschen. Die Funktion Φ läßt sich hinreichend durch den gestrichelten Geradenzug: $\Phi(\omega) = -2$ für $\omega \leqq -1$, $\Phi(\omega) = 2\omega$ für $-1 \leqq \omega \leqq 0$ und $\Phi(\omega) = 0$ für $\omega \geqq 0$ approximieren. Nicht ganz so einfach scheint das zunächst für $s \neq k$ zu sein; aber da die D_s in allen praktischen Fällen von der gleichen Größenordnung sind, ist auch dann der Kurvenverlauf ganz ähnlich (Φ hängt ja nur von $\sqrt{\eta}$ ab) und es genügt für unsere Zwecke vollauf, mit der gleichen Approximation zu arbeiten und $\Phi_{ks}(\xi, \eta)$ als Funktion $\Phi_k(\omega)$ anzusehen mit $\omega = \dfrac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}$.

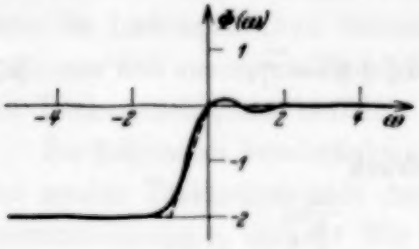


Fig. 1.

Gleichung (38) läßt sich noch vereinfachen zu

$$z_1^s = 4\frac{\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\frac{z^2 e^2}{RT}\sum_k c_0^k c_0^s \varrho_k \int_0^{y_s}\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\eta_k}\, U\, \Phi_k \,\mathrm{d}\omega \,\mathrm{d}\eta_k. \tag{38'}$$

Mit dem oben beschriebenen Geradenzug an Stelle von Φ erhält man dann

$$\int_{-\infty}^{\infty} U\,\Phi\,\mathrm{d}\omega = -2\int_{-\infty}^{-1} U\,\mathrm{d}\omega + 2\int_{-1}^{0}\omega\, U\,\mathrm{d}\omega,$$

was wegen

$$U = 2\frac{\partial}{\partial(x-\xi)}\,\psi\left(\frac{x-\xi}{2\sqrt{y-\eta}}\right)$$

zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} U\,\Phi\,\mathrm{d}\omega = \frac{2}{\sqrt{\eta}} - \frac{2}{\sqrt{\eta}}\int_{-1}^{0}\psi\left(\frac{x-\xi}{2\sqrt{y-\eta}}\right)\mathrm{d}\omega$$

führt, wenn wir dabei die Stellen $x = +\infty$ und $x = -\infty$ ausschließen. Man sieht aber z. B. aus (38), daß an diesen Stellen die Zusatzglieder verschwinden müssen, wie es ja auch aus physikalischen Gründen einleuchtend ist.

Auch in der letzten Formel wäre eine Auswertung des Integrals nur numerisch möglich und sehr mühsam. Nach unseren bisherigen Vernachlässigungen liegt es nahe, einfach den Mittelwertsatz der Integralrechnung anzuwenden und zu schreiben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} U\,\Phi\,\mathrm{d}\omega = \frac{2}{\sqrt{\eta}} - \frac{2}{\sqrt{\eta}}\,\psi\left(\frac{x+2a\sqrt{\eta}}{2\sqrt{y-\eta}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\eta}}\left\{1-\psi\left(\frac{x+2a\sqrt{\eta}}{2\sqrt{y-\eta}}\right)\right\}$$

und

$$\int_0^y\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\eta}\,U\,\Phi\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\eta = 2\,y\left\{1-\psi\left(\frac{x+2a\sqrt{by}}{2\sqrt{(1-b)\,y}}\right)\right\},$$

wobei die a und b Zahlen zwischen 0 und 1 sind.

$\varrho_k = -1$ liefert analog

$$\int_0^y\int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\eta}\,U\,\Phi\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}y = 2\,y\left\{1+\psi\left(\frac{x-2a\sqrt{by}}{2\sqrt{(1-b)\,y}}\right)\right\},$$

so daß in der Summe von (38) nur die Glieder der Form

$$2\,y\,\psi\left(\frac{x\pm 2a\sqrt{by}}{2\sqrt{(1-b)\,y}}\right)$$

übrigbleiben. Die Konstante a muß ferner gleich 0 gesetzt werden, weil man z. B. aus (35) schon durch Symmetrieüberlegungen sieht, daß für $x = 0$ das Zusatzglied dauernd verschwindet. Es gilt also auch in höherer Näherung stets $c = \frac{c_0 + c_0'}{2}$ an der Stelle $x = 0$. Außerdem zeigt die Gestalt der ψ-Funktion, daß die zweite Konstante b sicher wenig mit den Parametern x und t variieren wird; wir können daher im folgenden einfach $b = {}^1/_2$ benutzen. Bei dieser Wahl ergibt sich für das maximale Zusatzglied

$$z_1^s = \frac{4\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\,\frac{z^2 e^2}{RT}\sum_k c_0^k\,c_0^s\,\varrho_k\,\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2\,D_k\,t}}\right)\cdot D, t - \overline{z_1^s}. \tag{39}$$

$\overline{z_1^s}$ soll eine Lösung der homogenen Gleichung sein, die zur Zeit $t = 0$ im ganzen Raum verschwindet; dann muß sie aber identisch Null sein.

In der ursprünglichen Schreibweise erhalten wir schließlich für die gesuchten Konzentrationen, wenn wir noch die bisher nicht berücksichtigten Vorzeichen von ze in a_s berücksichtigen:

$$\left.\begin{aligned}
c_1 &= \frac{c_0}{2}\left\{1-\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right)+\frac{8\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\frac{z^2e^2}{RT}\left[c_0\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right)\right)\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+c_0'\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right)\right)\right]D_1 t\right\},\\
\bar{c}_1 &= \frac{c_0}{2}\left\{1-\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_3 t}}\right)-\frac{8\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\frac{z^2e^2}{RT}\left[c_0\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right)\right)\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+c_0'\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right)\right)\right]D_3 t\right\},\\
c_2 &= \frac{c_0'}{2}\left\{1+\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)+\frac{8\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\frac{z^2e^2}{RT}\left[c_0\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right)\right)\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+c_0'\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right)\right)\right]D_2 t\right\},\\
\bar{c}_2 &= \frac{c_0'}{2}\left\{1+\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_4 t}}\right)-\frac{8\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\frac{z^2e^2}{RT}\left[c_0\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right)\right)\right.\right.\\
&\qquad\left.\left.+c_0'\left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right)-\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right)\right)\right]D_4 t\right\}.
\end{aligned}\right\}\quad(40)$$

Charakteristisch ist also. daß die schnelleren Ionen eine Verzögerung in ihrer Bewegung erfahren, deren Größe in erster Näherung für kürzere Zeiten mit t, für längere mit $\sqrt{t}$ proportional wächst und für größere Diffusionsgeschwindigkeit ebenfalls zunimmt. Umgekehrt werden die langsameren Ionen in analoger Weise beschleunigt.

Natürlich können, wie es aus physikalischen Gründen unmittelbar klar ist, alle unsere Formeln, abgesehen von ihrem approximativen Charakter, nur für kurze Zeiten Anspruch auf Anwendbarkeit haben, nämlich solange die Ladungen in (33) genügend klein bleiben. Jedenfalls ergibt aber die Näherungsformel (40) durchweg kleinere Ladungen als die in nullter Näherung auftretenden, was wieder ein Beweis für die Konvergenz des Verfahrens ist. Jedoch auch nach (40) verschwinden die Ladungen nicht dauernd, sondern höchstens für bestimmte x- und t-Werte, die schon an den Grenzen des Konvergenzbereiches unserer Formeln liegen.

Wir schreiben noch einmal die der nullten Näherung entsprechenden Ladungen auf, da sie uns gestatten, eine weitere Aussage über die D_s zu gewinnen:

$$\varrho = \sum_k (\pm ze)\, z_0^k = ze\left\{c_0 \int_{\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}}^{\frac{x}{2\sqrt{D_3 t}}} e^{-\tau^2}\,\mathrm{d}\tau + c_0' \int_{\frac{x}{2\sqrt{D_4 t}}}^{\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}} e^{-\tau^2}\,\mathrm{d}\tau\right\}.$$

Man sieht daraus deutlich, daß die früher aufgestellte Behauptung, die Ladungen könnten nur dann bei beliebiger Wahl der Konzentrationen stets klein bleiben, wenn sowohl D_1 und D_3, als auch D_2 und D_4 sehr wenig verschieden sind, tatsächlich zu Recht besteht. Wir setzen

$$D_3 = D_1 + \vartheta_1, \qquad D_4 = D_2 + \vartheta_2$$

und erhalten dann für die Ladungen sehr vereinfachte Ausdrücke, wenn wir wieder den elementaren Mittelwertsatz anwenden; sie gestatten uns einerseits, noch einmal zu beweisen, daß unsere Approximationen gar nicht so schlecht waren, und liefern andererseits. in die Endformeln eingesetzt, einfachere Arsdrücke für Ladungen, Potentialgefälle und schließlich Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen der Lösung in erster Näherung. Diese immer noch reichlich unangenehmen Formeln sollen hier nicht angeschrieben werden, aber sie ermöglichen im Prinzip eine Bestimmung von ϑ durch Vergleich mit den experimentell zu beobachtenden Werten für das Diffusionspotential. Da bisher Messungen, bei denen die von uns verwendeten Anfangs- und Randbedingungen erfüllt sind, nicht vorliegen, müssen wir uns auf eine Angabe der Größenordnung von ϑ beschränken, die wir auch aus den vorhandenen Daten gewinnen können. Man kommt so auf Zahlen von der Größenordnung 10^{-20}. Dieser geringe Wert ist nicht so paradox, wie es vielleicht im ersten Augenblick scheint, er ist einfach eine Folge des sehr großen Betrages der Elementarladung. — Man sieht aber, daß wir mit einem minimalen Fehler für die D_s die Nernstschen Diffusionskoeffizienten einsetzen dürfen.

Ein wichtiger Spezialfall soll noch eigens diskutiert werden: der, daß entweder das Anion oder das Kation in beiden Elektrolyten das gleiche ist und ferner die Konzentrationen c_0 und c_0' übereinstimmen. Aus (40) folgt, daß dann nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, die Konzentration dieses Ions konstant gleich c_0 bleibt, sondern daß $c = c_0$ überhaupt nur zu den trivialen Zeiten $t = 0$ und $t = \infty$ exakt erfüllt sein kann. Eine Abschätzung zeigt aber, daß die Abweichungen von der konstanten Verteilung, die dabei auftreten, nur nahe der Ebene $x = 0$ merklich sind.

Als Beispiel sei noch in der Fig. 2 für den Fall der Diffusion von n/10 HCl gegen n/10 LiCl und $t = 5$ Minuten der Konzentrationsverlauf der H-Ionen in nullter Näherung und mit unserer Korrektur, dargestellt, die wir wegen $\vartheta/D \sim 10^{-15}$ noch etwas vereinfachen können. Wir verwenden wieder statt der Ausdrücke

$$\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2 D_1 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2 D_2 t}}\right) = \int_{\frac{x}{\sqrt{2 D_2 t}}}^{\frac{x}{\sqrt{2 D_1 t}}} e^{-\tau^2}\, d\tau$$

($D_1 = D_{HCl}$, $D_2 = D_{LiCl}$) wegen der geringen Breite des Integrationsintervalls die folgenden:

$$e^{-\frac{x^2}{2 D_1 t}}\left(\frac{x}{\sqrt{2 D_1 t}} - \frac{x}{\sqrt{2 D_2 t}}\right)$$

$$= \frac{x}{\sqrt{2 D_1 t}}\, e^{-\frac{x^2}{2 D_1 t}}\left(1 - \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) = \frac{\vartheta_1}{2 D_1}\, \frac{x}{\sqrt{2 D_1 t}}\, e^{-\frac{x^2}{2 D_1 t}}$$

und erhalten damit

$$c_H = \frac{c_0}{2}\left\{1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) - \frac{4\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\, \frac{z^2 e^2}{RT}\left[c_0 \frac{\vartheta_1}{D_1}\, \frac{x}{\sqrt{2 D_1 t}}\, e^{-\frac{x^2}{2 D_1 t}} - c_0' \frac{\vartheta_2}{D_2}\, \frac{x}{\sqrt{2 D_2 t}}\, e^{-\frac{x^2}{2 D_2 t}}\right] D_1 t\right\}.$$

Diese Funktion ist also in Fig. 2 dargestellt, wobei noch, da Messungen über die Potentialdifferenzen dieser Kombination nicht vorliegen, für ϑ_1 und ϑ_2 der gleiche Wert: 10^{-20}, gesetzt ist. Die Abweichungen haben den zu erwartenden Charakter und betragen nirgends mehr als etwa 5%.

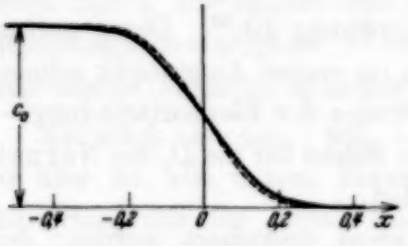


Fig. 2.

Es muß nicht besonders betont werden, daß auch abgesehen von allen anderen Vernachlässigungen unsere Resultate natürlich nur für sehr kleine Konzentrationen angewendet werden dürfen. Die Rechnungen auf Grund der Debyeschen Theorie zu erweitern, wäre selbst mit diesen und allen anderen möglichen Vereinfachungen, die die Ergebnisse von vornherein zu qualitativen Aussagen stempeln, eine Aufgabe, die auszuführen nicht die Mühe lohnte, zumal man auch ohne Rechnungen schon etwas aussagen kann. Denn da die Debyesche Theorie für die Diffusion eines Elektro-

lyten in sein Lösungsmittel eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration fordert[1]), die nur den Charakter einer Korrektur an der „klassischen" Fickschen Diffusionsverteilung zur Folge hat, ist es ohne Zweifel mit einem in höherer Näherung kleinen Fehler gestattet, die gegenseitige Beeinflussung dadurch in Rechnung zu setzen, daß man die „klassische" Korrektur (39) an der Verteilungsfunktion anbringt, die nach der Debyeschen Theorie für die Diffusion in das Lösungsmittel gilt.

Selbstverständlich wäre es möglich gewesen, einen großen Teil unserer Rechnungen in exakterer Weise auszuführen und Formeln anzugeben, die den hier angegebenen weit überlegen wären. Doch ist das ganze Problem wohl nicht von so großem Interesse, als daß sich der dazu nötige Rechenaufwand lohnte und außerdem würde das Ergebnis kaum prinzipiell andere Aussagen enthalten als die, die wir auch so machen können: daß sich nämlich der Diffusionsprozeß nicht sehr von dem des gleichen Elektrolyten in sein Lösungsmittel unterscheidet und die gegenseitige Beeinflussung in einer Beschleunigung der langsamer und einer Verzögerung der rascher diffundierenden Ionen besteht; Aussagen also, zu denen man eigentlich überhaupt keine Rechnung gebraucht hätte.

Prag, im Juli 1934.

[1]) Z. B. K. Sitte, ZS. f. Phys. **79**, 320, 1932.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IX.

Experimente über die gegenseitige Diffusion verdünnter Elektrolytlösungen.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

1. Messungen der gegenseitigen Diffusion ungefärbter Elektrolytlösungen zeigen, daß eine stationäre Grenzschicht oder ein Mischungszustand nicht ausgebildet werden. 2. Genauere Untersuchungen an einer gefärbten Elektrolytlösung ($KMnO_4$) gestatten, die Unterschiede zwischen der Diffusion in das Lösungsmittel und in eine andere, farblose Elektrolytlösung anzugeben. Das Resultat steht in Einklang mit den Ergebnissen der Rechnung.

Zur Prüfung der in der vorigen Mitteilung[1]) diskutierten Verhältnisse wurden zwei Versuchsreihen angestellt, bei denen direkt die Konzentration einer Ionensorte als Funktion von Ort und Zeit ermittelt werden kann. Bisher konnte bei allen Untersuchungen, die sich mit derartigen Aufgaben beschäftigten, erst mittelbar aus der beobachteten Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen auf den Konzentrationsverlauf geschlossen werden; die im hiesigen Institut entwickelten Diffusionsmethoden haben demgegenüber den großen Vorteil, daß man solche Umwege vermeiden kann.

Die Messungen können in zwei Gruppen geteilt werden: die an ungefärbten und die an gefärbten Elektrolytlösungen.

1. Messungen an ungefärbten Elektrolyten. Die Untersuchungen wurden nach der Zuberschen Mikromethode in der in der VII. Mitteilung dieser Reihe[2]) vorgeschlagenen Abänderung ausgeführt. Die Diffusionskammer war dabei aus den dort angeführten Gründen länger gebaut als bei den älteren Versuchen (etwa 10×2 mm), dagegen wurde von einer Erhöhung der Vergrößerung auf mehr als das 50fache Abstand genommen, da man sonst mit zu kurzen Zeiten arbeiten müßte, was für unsere Zwecke nicht sehr günstig wäre.

Um für die Rechnung möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurden nur solche Paare von Elektrolyten zur Untersuchung benutzt, bei denen entweder das Anion oder das Kation das gleiche ist, und weiter wurden die Ausgangskonzentrationen für beide Lösungen gleich gewählt.

---

[1]) K. Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 622, 1934, im folgenden als VIII bezeichnet. — [2]) K. Sitte, ebenda **91**, 617, 1934.

Hier begegnet man schon einer Schwierigkeit, die in VIII bereits erwähnt wurde: es ist nämlich nach unseren Rechnungen zu erwarten, daß trotz der gleichen Anfangskonzentration die Gesamtkonzentration im Verlauf des Diffusionsvorganges nicht an allen Stellen die gleiche bleiben wird. Eine eindeutige Auswertung der Meßergebnisse, die zunächst nur den Brechungsindex liefern, ist aber nur unter der Voraussetzung gleicher Gesamtkonzentration möglich. Man könnte zwar umgekehrt aus den Theorien den Brechungsindex als Funktion von Ort und Zeit ausrechnen und mit dem beobachteten vergleichen, doch wäre dann eine Übereinstimmung noch kein zwingender Beweis für die Richtigkeit der Theorie, da sich ja der gleiche Brechungsindex stets durch verschiedene Mischungsverhältnisse herstellen läßt, wenn auch die Gesamtkonzentration variieren kann.

Auf diesen indirekten Beweis wollen wir nicht eingehen, denn eine Entscheidung zwischen den drei theoretischen Ergebnissen läßt sich trotz dieser Komplikation direkt treffen. Es wurde erwähnt, daß die Änderungen der Gesamtkonzentration nur für nicht sehr große Entfernungen von der ursprünglichen Trennungsebene beträchtlich sind, aber sehr klein werden an den Stellen, wo die Konzentrationsänderungen der anderen Ionen noch nicht sehr groß sind. Gegen die Enden der „Grenzschicht" zu sollte also die Gesamtkonzentration mit sehr großer Genauigkeit den ursprünglichen Wert c_0 haben; an diesen Stellen ergibt daher unser Meßverfahren einwandfreie Resultate, und zugleich sind das gerade die Stellen, an denen die Diskrepanzen zwischen den verschiedenen theoretisch abgeleiteten Konzentrationsverläufen der Einzelionen am beträchtlichsten sind. Wir werden daher auf den experimentell ermittelten Konzentrationsverlauf im Innern der „Grenzschicht" kein großes Gewicht legen dürfen (obwohl durchaus möglich ist, daß auch im Innern die Änderung der Gesamtkonzentration sehr klein herauskommt, wenn man höhere Näherungen mitnimmt), aber trotzdem eine Entscheidung treffen können, ob sich nach dem Entfernen des Schiebers ein Hendersonscher „Mischungszustand" einstellt, oder ein Planckscher „stationärer Zustand" — mit konstanter oder variabler Schichtdicke — oder keines von beiden, sondern ein von der unbeeinflußten Diffusion nicht prinzipiell verschiedener Konzentrationsverlauf.

Die Paare von Elektrolyten, die zu den Messungen herangezogen werden können, müssen zwei Eigenschaften haben: einmal muß die Beweglichkeit ihrer Ionen möglichst stark verschieden sein (sonst unterscheiden sich die Theorien von Planck und Henderson in ihren Ergebnissen zu wenig), und zweitens müssen die Brechungsindizes ihrer gleich konzentrierten Lösungen

schon bei nicht zu großen Konzentrationen genügend differieren, um mit unseren Methoden eine hinreichende Meßgenauigkeit zu gestatten. Wir fanden als günstigste Kombinationen nach diesen beiden Gesichtspunkten: LiCl-HCl und NaJ-NaOH. Die Ausgangskonzentrationen c_0 waren in allen Fällen 0,1 norm. Lösungen. Selbst diese Paare ermöglichten jedoch nicht genügend exakte Messungen, um zu einer Prüfung der Gleichung (40) in VIII für die Änderung der Verteilung gegen die Ficksche benutzt werden zu können, wenn man schon von der oben erwähnten prinzipiellen Schwierigkeit absieht — die Meßfehler haben immer noch die Größenordnung der zu erwartenden Effekte und wachsen leider, wie diese, gleichfalls mit der Zeit, denn die Trennungslinie zwischen Licht und Schatten wird ja immer steiler und ihre Schnittpunkte mit den senkrechten Eichgeraden immer schwerer anzugeben. Dagegen sieht man aus Fig. 1 bis 10, daß die Genauigkeit bei weitem hinreicht, um zu einer Prüfung der Theorien von Planck und Henderson herangezogen zu werden.

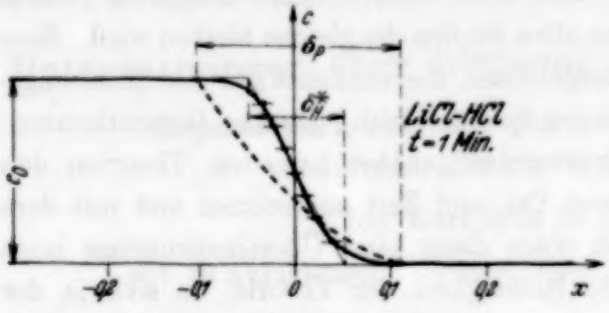


Fig. 1.

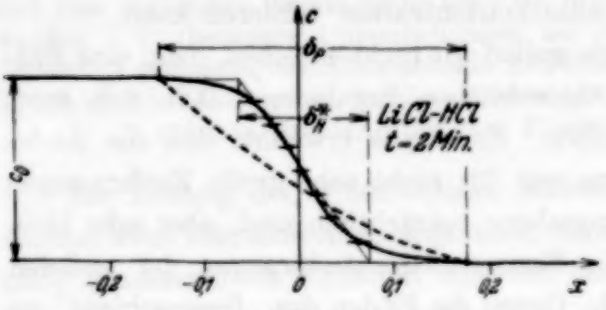


Fig. 2.

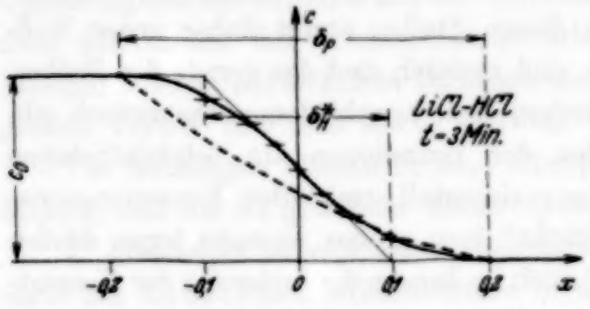


Fig. 3.

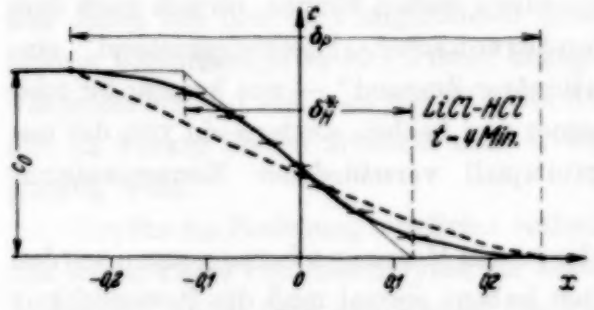


Fig. 4.

In Fig. 1 bis 5 sind als Kreise die Mittelwerte aus drei Versuchsreihen von 0,1 norm. LiCl gegen 0,1 norm. HCl, in Fig. 6 bis 10 von 0,1 norm. NaJ

gegen 0,1 norm. NaOH eingetragen, jedesmal nach 1 bis 5 Minuten nach dem Herausziehen des Schiebers beobachtet. Die Striche deuten die Meßfehler an. Die ausgezogene Kurve entspricht einer Ausgleichskurve für den Konzentrationsverlauf nach diesen Messungen, die gestrichelte dem nach der Planckschen Theorie berechneten, wenn man als δ_p jeweils die Distanz der Stellen einsetzt, bei denen innerhalb der Meßgenauigkeit noch keine Veränderung der Konzentration feststellbar ist. Die nach der Hendersonschen Theorie zu erwartenden Kurven wurden nicht eingezeichnet, um die Figuren nicht unnötig zu komplizieren; sie sind einfach Geraden zwischen den Endpunkten der Planckschen Kurven.

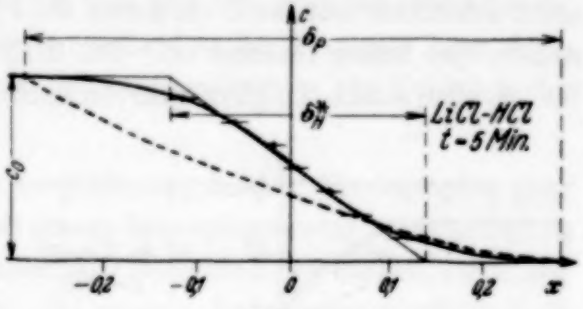


Fig. 5.

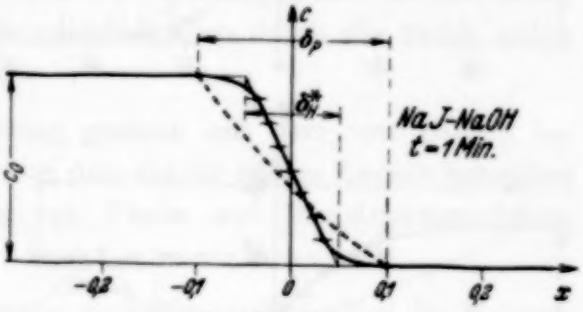


Fig. 6.

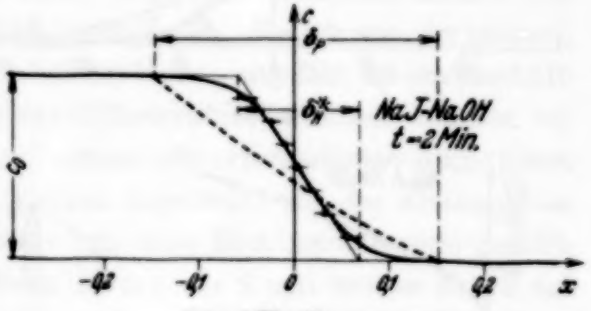


Fig. 7.

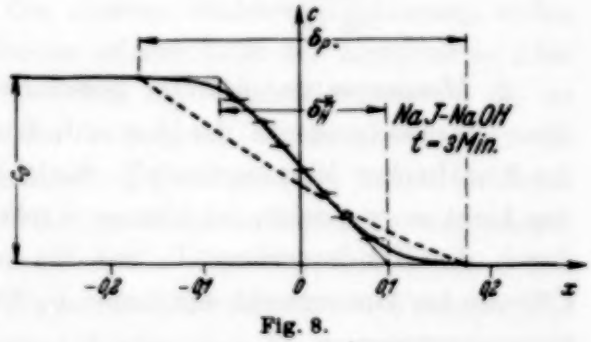


Fig. 8.

Man sieht deutlich, daß sich keineswegs eine „Grenzschicht" mit einem „stationären Zustand" ausbildet, aber auch keine „Durchmischung" mit linearer Konzentrationsänderung. Die Figuren ähneln vielmehr weitgehend den üblichen Diffusionsbildern, und wenn man aus ihnen „Diffusionskoeffizienten" gemäß der Fickschen Gleichung berechnet, erhält man zwar keine konstanten Werte, aber immerhin aus allen Kurven und von allen Stellen Zahlen zwischen $1 - 2 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}.

Man erkennt aber auch, daß in der Praxis für die meisten Fälle eine Approximation durch die Hendersonsche Theorie mit einem variablen δ_H^* nicht schlechter sein wird als durch die Plancksche, trotzdem diese theoretisch viel besser fundiert ist. Die dünn gezeichneten Geraden in Fig. 1 bis 10 sollen solche Ausgleichskurven nach Henderson darstellen. Schließlich sind in Fig. 11 und 12 noch die den ersten Figuren entnommenen δ_H^* als Funktion der Zeit wiedergegeben. Dieses δ_H^* entsprechen also nicht der tatsächlichen Dicke der Grenzschicht, sofern man von einer solchen überhaupt sprechen will, sondern sind nur Hilfsgrößen.

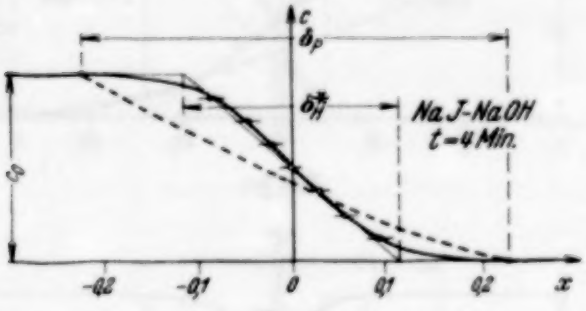


Fig. 9.

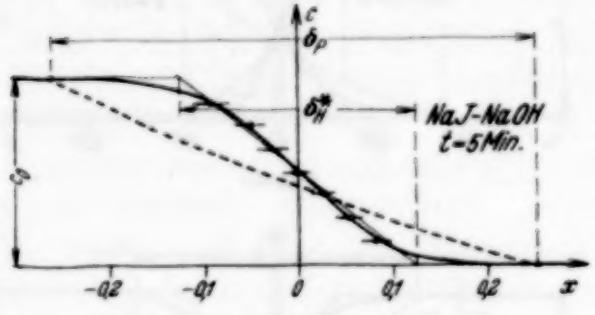


Fig. 10.

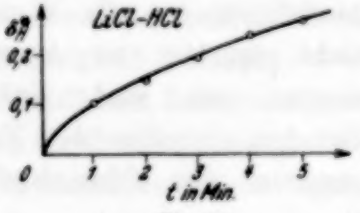


Fig. 11.

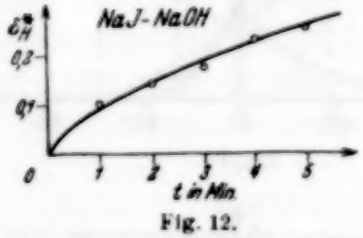


Fig. 12.

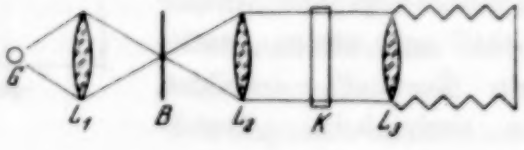


Fig. 13.

2. Messungen an gefärbten Elektrolyten. Die Versuchsanordnung für diese Untersuchungen ist denkbar einfach und im Prinzip eine Objektivierung der Fürthschen Mikromethode[1]). Sie ist in Fig. 13 schematisch dargestellt: das Licht einer starken Glühlampe G mit kurzem Faden (Autolampe) wird durch die Kondensorlinse L_1 auf die Lochblende B konzentriert, deren Öffnung im Brennpunkt der Linse L_2 liegt, so daß aus L_2 ein paralleles

[1]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925; Kolloid-ZS. **41**, 300, 1927; E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1925; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloid-ZS. **41**, 304, 1927.

Lichtbündel austritt, in dessen Gang die Diffusionskammer K gebracht wird. Diese Kammer war genau so gebaut wie die schon früher von Fürth und Ullmann benutzten Modelle. Sie wird nun mit Hilfe des Objektivs L_3 photographiert und der Konzentrationsverlauf in der Kammer kann dann aus den photometrisch gemessenen Schwärzungskurven als Funktion der Höhe angegeben werden.

Es ist zweckmäßig, auf eine Vergrößerung bei der Photographie ganz zu verzichten und statt dessen mit einem Mikrophotometer zu arbeiten, da sonst durch die ungleiche Empfindlichkeit verschiedener Stellen der Platte eine Fehlerquelle entstehen würde. Bei unseren Aufnahmen wurde deshalb nur ein sehr kleiner Bereich der Plattenmitte ausgenutzt, so daß dieser Fehler sicher wegfällt; dies wurde natürlich noch durch die weiter unten beschriebenen Vorversuche geprüft.

Die photometrische Ausmessung geschah mit dem von Blüh[1]) beschriebenen Registrierphotometer, bei dem die für unsere Zwecke besonders wichtige synchrone Verschiebung von Platte und Registriervorrichtung exakt erreicht ist.

Um aus der Schwärzungskurve eines Diffusionsbildes auf die Konzentrationsverteilung schließen zu können, muß man selbstverständlich auf der gleichen Platte noch eine Eichung vornehmen. Da wir von der ganzen, etwa 2 cm hohen Kammer nur einen kleinen Teil — ungefähr 0,5 cm oberhalb und unterhalb des Schiebers — für das Diffusionsbild brauchen, konnten wir ohne Verschiebung von Platte oder Kammer alle erforderlichen Aufnahmen in der folgenden Weise auf einen kleinen Ausschnitt aus der Plattenmitte erhalten: die Kammer wird zunächst mit einer Eichkonzentration gefüllt, darauf eine Blende vorgesetzt, die z. B. nur ein 2 mm breites Stück am unteren Ende der Kammer freiläßt und dieses wird photographiert. Dann wiederholt man das gleiche mit den anderen Eichkonzentrationen, wobei jedesmal durch entsprechende Blenden andere Teile der Kammer — aber nicht die Mitte — aufgenommen werden, und schließlich werden die zu untersuchenden Flüssigkeiten in der bekannten Weise getrennt in die Kammer gebracht, der Schieber geöffnet und der mittlere Teil, etwa 5 mm nach beiden Seiten des Schiebers, zu den gewünschten Zeiten photographiert. Wir konnten so 4 Eichaufnahmen neben dem Diffusionsbild erhalten und hatten daher 6 Werte für eine Eichkurve: Schwärzung als Funktion der Konzentration, da man außer diesen 4 Werten noch die dem Diffusionsbild

[1]) O. Blüh, ZS. f. Phys. **88**, 403, 1934.

entnommenen Werte für die Konzentrationen 0 und c_0 des gefärbten Ions benutzen kann. In Fig. 14 ist eine solche Aufnahme skizziert.

Zunächst muß natürlich geprüft werden, ob die Beleuchtung an allen Stellen gleichmäßig und die Kammerdicke überall dieselbe ist, ob der Verschluß der photographischen Anordnung immer exakt funktioniert und sonst alle technischen Vorbedingungen für die Anwendbarkeit der Methode erfüllt sind. Dazu wurden Aufnahmen der ganzen Kammer mit homogener Füllung bzw. der einzelnen Bezirke, ebenfalls bei gleicher Füllung, photometriert. Erst als diese Vorversuche die Brauchbarkeit der Anordnung erwiesen hatten, kann man an die Auswertung der Diffusionsbilder herangehen.

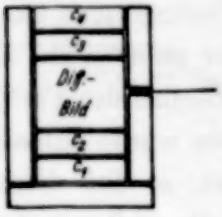


Fig. 14.

Leider konnte nur ein einziger Elektrolyt untersucht werden: $KMnO_4$, da bei allen anderen gefärbten Lösungen zu hohe Konzentrationen erforderlich wären, um hinreichende Kontraste zu erzielen. (Mit $CoCl_2$ z. B. erhielten wir mit 0,5 norm. Lösung sehr schöne Bilder, aber diese Konzentration ist für uns natürlich bereits unbrauchbar.) Die Konzentration unserer Ausgangslösung war 0,05 norm., die Eichkonzentrationen hatten 0,04, 0,03, 0,02 und 0,01 norm. Gehalt. Mit diesen Lösungen erhielten wir bei Belichtungszeiten von ungefähr $^1/_{100}$ sec schon sehr kontrastreiche Bilder, bei denen die Meßfehler der photometrischen Auswertung dadurch, daß man die Platten an einigen Stellen durchphotometriert, unter 1% gebracht werden können. Der Vergleich der verschiedenen Photometerkurven desselben Bildes wurde noch durch einen Umstand begünstigt, der an und für sich als Fehler der Aufnahmen gelten müßte: der Stahlschieber kratzte nämlich stets das Glas der Kammerwände sehr bald an, so daß alle Aufnahmen in der Mitte einen Strich aufweisen, der uns anzeigt, wie die Registrierkurven zusammenzusetzen sind.

Da die Meßfehler genügend klein sind, kann man in diesem Falle daran gehen, die Unterschiede zwischen der Diffusion gegen Wasser und gegen einen ungefärbten Elektrolyten zu studieren. Wir ließen also unsere 0,05 norm. $KMnO_4$-Lösung einmal gegen Wasser und dann gegen 0,05 norm. Kalilauge diffundieren und photographierten nach je 2, 5, 10, 15 und 20 Minuten. Die Auswertung ergab genau die zu erwartenden Verhältnisse: in keinem Falle wurde eine „stationäre Grenzschicht" oder ein „Mischungszustand" beobachtet, alle Aufnahmen lieferten für die Konzentrationsverteilung Kurven, die denen von Fig. 1 bis 10 ähnlich sind, und die Unterschiede zwischen den Kurven für Diffusion von $KMnO_4$ gegen KOH und

Wasser sind erst bei genauer Analyse überhaupt feststellbar; sie haben die Größenordnung weniger Prozente. Wir wollen daher nicht alle Kurven reproduzieren, sondern nur als Beispiel die beiden Konzentrationsverteilungen des MnO_4-Ions nach 15 Minuten in Fig. 15 und 16.

In Fig. 17 sind ferner die erwähnten Unterschiede als Funktion von x bei $t = 15$ Minuten, also die Differenz zwischen den Kurven 15 und 16, eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve entspricht den theoretischen Maximalabweichungen nach (39) in VIII, die Kreise den experimentell bestimmten

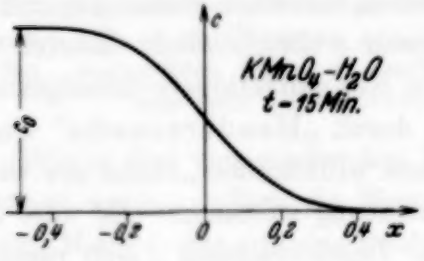


Fig. 15.

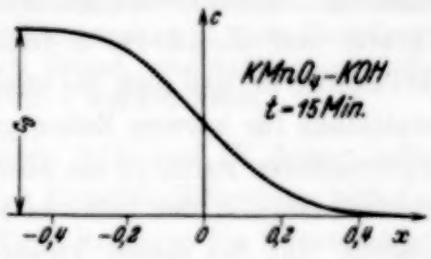


Fig. 16.

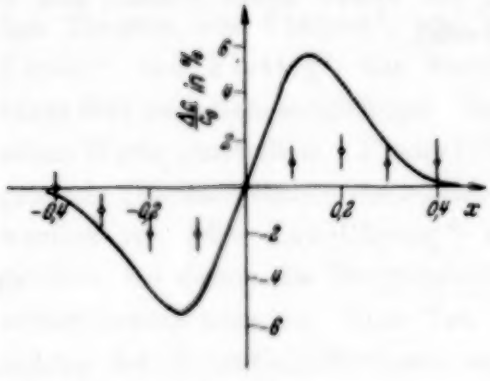


Fig. 17.

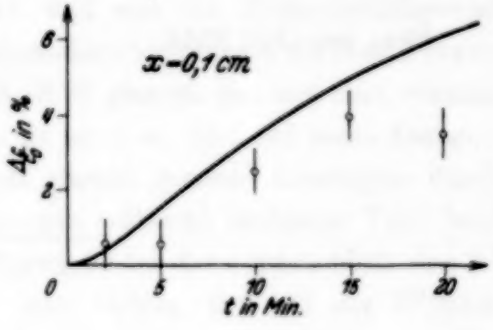


Fig. 18.

Werten. Man sieht, daß tatsächlich Gleichung (39) VIII als eine obere Grenze für die Abweichungen betrachtet werden kann wie wir es behauptet hatten.

Das gleiche Verhalten zeigt Fig. 18, in der umgekehrt die Differenzen bei konstantem x (0,1 cm) als Funktion der Zeit dargestellt ist. Diese Kurve läßt vor allem auch eine Extrapolation auf das Verhalten nach längeren Zeiten zu, für die Gleichung (39) in VIII zwar noch immer eine obere Grenze, aber auch nicht mehr eine einigermaßen hinreichende Näherung darstellt. Es sieht nach Fig. 18 so aus, als ob das Zusatzglied, das nach (39) in VIII für große Zeiten mit $\sqrt{t}$ wachsen müßte, nahezu konstant und kaum

größer als etwa 4 bis 5% wird. Ein analoges Ergebnis liefern die Registrierkurven auch für alle anderen Stellen; von der Wiedergabe der entsprechenden Kurven kann daher abgesehen werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß weder die Experimente an ungefärbten, noch die an gefärbten Elektrolytlösungen wesentliche Unterschiede zwischen der gegenseitigen Diffusion zweier Elektrolyte und der gegen Wasser ergaben. Zu der Ausbildung irgendwelcher „Grenzschichten" kommt es in keinem Falle, wenigstens nicht bei unseren Versuchsbedingungen, die man wohl als die am wenigsten gekünstelte Anordnung bezeichnen kann. Die gute Übereinstimmung zwischen manchen Messungen und der Theorie von Henderson dürfte demnach wahrscheinlich dadurch vorgetäuscht sein, daß man die tatsächlichen Konzentrationsverteilungskurven wenigstens für kürzere Zeiten ganz gut durch „Hendersonsche" Gerade approximieren kann, in die aber eine ganz willkürliche „Dicke der Grenzschicht" eingeht, der keinerlei reale Bedeutung zukommt. Es wäre auch möglich, daß bei diesen Versuchen eine Durchmischung durch nicht genügend vorsichtiges Übereinanderschichten der Lösungen zustande kam; unsere Experimente zeigen jedenfalls, daß keiner dieser Effekte sich bei einer präzisen Ausführung als reell erweist.

Prag, im Juli 1934.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. X.

Theoretische Bemerkungen über die Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die von Shu-Tsu-Chang beobachtete zeitliche Änderung der Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen, die er als Übergang aus dem „Mischungszustand" nach Henderson in den „stationären Zustand" nach Planck deutet, qualitativ ganz einfach aus dem Diffusionsvorgang erklärt werden kann.

Wie in den vorhergehenden Mitteilungen VIII und IX dieser Reihe[1]) erwähnt wurde, stellten die Messungen der Potentialdifferenzen bisher die einzige Methode dar, um eine Prüfung der Verhältnisse in den Grenzschichten von Elektrolyten durchzuführen. Es gibt bereits eine Reihe von Messungen, die eigens zu dem Zwecke angestellt wurden, um eine Entscheidung zwischen den Theorien von Planck[2]) und Henderson[3]) zu treffen. So erhielten Büchi[4]) und Plettig[5]) das Resultat, daß sich die Potentialdifferenzen kurze Zeit nach dem sorgfältigen Übereinanderschichten auf die Hendersonschen Werte einstellten. Planck (P 3, S. 5) glaubte dies auf eine vorübergehende Durchmischung zurückführen zu müssen, und auf seine Anregung wurden von Shu-Tsu-Chang[6]) noch einmal genaue Messungen durchgeführt, bei denen die Potentialdifferenzen während mehrerer Tage beobachtet werden konnten. Shu-Tsu-Chang findet dann tatsächlich eine Abnahme der Potentialdifferenzen um einen Betrag, der mit der Differenz zwischen dem nach Henderson und dem nach Planck berechneten Wert recht gut übereinstimmt. Er schließt daraus, daß sich nach dem Übereinanderschichten zunächst ein „Mischungszustand" einstellt, der der Hendersonschen Annahme entspricht, der aber im Laufe der Zeit in den Planckschen „stationären" Zustand übergeht. Bemerkenswert ist noch, daß in einigen Fällen kurze Zeit nach dem Übereinanderschichten eine Zunahme der Potentialdifferenzen zu beobachten ist, während man, da der

[1]) K. Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 622, 642, 1934, im folgenden als VIII und IX bezeichnet. — [2]) M. Planck, Berl. Ber. 1927, S. 285; 1929, S. 9; 1930, S. 3; 1931, S. 3; 1933, S. 3 (im folgenden als P 1 bis 5 zitiert). — [3]) P. Henderson, ZS. f. phys. Chem. **59**, 118, 1907. — [4]) P. F. Büchi, ZS. f. Elektrochem. **30**, 443, 1924. — [5]) V. Plettig, Ann. d. Phys. (5) **5**, 735, 1930. — [6]) Shu-Tsu-Chang, ebenda **16**, 513, 1933.

Planckschе Wert immer kleiner als der Hendersonsche ist, eine monotone Abnahme erwarten würde. Auch dies wurde übrigens von Planck (P 5, S. 4) bereits vorausgesagt.

Nun ist aber, wie bereits in VIII erwähnt wurde, auch die von Planck vorgeschlagene Versuchsanordnung, die Shu-Tsu-Chang benutzt, nur eine rohe Approximation der von der Theorie verlangten Verhältnisse und entspricht keineswegs genau den Planckschen Randbedingungen. Überhaupt läßt sich keine Apparatur ausfindig machen, die zur Prüfung der Theorien von Planck oder Henderson brauchbar wäre, weil man auf keine Weise die Existenz einer stationären Grenzschicht erzwingen kann. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die beobachtete zeitliche Änderung nicht dem Übergang von einem „Mischungszustand" in einen „stationären" entspricht, sondern einfach eine Folge der stetigen Konzentrationsänderungen durch die gegenseitige Diffusion und die Konstanz, die Shu-Tsu-Chang nach einigen Tagen beobachtet, nur eine scheinbare ist, vorgetäuscht durch die sehr langsame Änderung der Konzentrationen nach langer Zeit. (Es wäre von einigem Interesse, mit den im hiesigen Institut entwickelten Methoden die Konzentrationsverhältnisse in größeren Dimensionen, wie sie bei den Potentialmessungen in Frage kommen, zu untersuchen; bisher waren uns diese Messungen nicht möglich.)

Ein Versuch, die Ergebnisse unserer in VIII angestellten Rechnungen auf die Messungen von Shu-Tsu-Chang anzuwenden, ist natürlich sinnlos; einmal weil bei ihm weit kompliziertere Randbedingungen vorliegen, und zweitens, weil die Konzentrationen des einen Elektrolyten in allen Fällen, die er gemessen hat, viel zu hoch sind, um zu einem Vergleich mit einer unendliche Verdünnung voraussetzenden Theorie herangezogen werden zu können. Dagegen wäre eine Apparatur, die zur Prüfung unserer Formeln benutzt werden könnte, ohne jede prinzipiellen Schwierigkeiten anzugeben.

Die großen Konzentrationen, die immer benutzt werden mußten, sind auch ein Grund, warum man auf eine zahlenmäßige Übereinstimmung irgendwelcher Messungen mit den Theorien von Planck oder Henderson keinen Wert legen sollte; beide Formeln ergeben ja selbstverständlich Werte von der gleichen Größenordnung, und mehr als eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung sollte man nicht fordern, wenn man z. B. normale Lösungen zu den Messungen verwendet, wie es allgemein geschieht.

Eine zahlenmäßige Prüfung unserer Formeln ist auch deshalb ausgeschlossen, weil in unsere Endformeln noch die Größe ϑ eingeht (vgl. VIII, S. 689), von der wir dortselbst angaben, daß wir gerade aus Potentialmessungen die einzigen Aussagen über ihren Wert gewinnen können. Wir

müßten uns also selbst dann, wenn unseren Randbedingungen entsprechende Messungen vorlägen, mit einer Diskussion der funktionalen Abhängigkeit der Potentialdifferenzen von x und t begnügen; an dieser Stelle wollen wir nur zeigen, daß man alle bisher beobachteten Effekte über die zeitliche Änderung der Potentialdifferenzen durch den Diffusionsvorgang allein, ohne die Annahme irgendwelcher Grenzschichten, qualitativ gut erklären kann.

Die folgenden Erörterungen beziehen sich auf die Versuchsanordnung von Shu-Tsu-Chang, bei der zwei große Vorratsgefäße, die mit den verschiedenen Elektrolyten gefüllt sind, durch ein dünnes Rohr kommunizierten. Die Länge dieser Kapillare, 10 cm, wird von ihm mit der Dicke der Grenzschicht identifiziert.

Wir müssen nun die beiden Fälle: kurze und lange Zeiten, getrennt betrachten. „Kurze Zeiten" sollen dabei solche sein, bei denen die Konzentration der eindringenden Ionen an den Endstellen der Kapillare noch sehr klein ist. Solange dies angenommen werden kann, ist der Diffusionsvorgang nicht wesentlich von dem mit unseren Randbedingungen verschieden und wir können unsere Formeln anwenden. Die Konzentrationen aller Ionensorten lassen sich demnach in nullter Näherung durch eine ψ-Funktion darstellen, in erster Näherung tritt dazu das Zusatzglied (39) in VIII. Nun haben wir aber bei den Experimenten an ungefärbten Elektrolytlösungen in IX, S. 644 — 646 gerade gezeigt, daß für Zeiten von der Größenordnung einiger Minuten diese ψ-Funktionen recht gut durch einen Geradenzug approximiert werden können: $\psi = -1$ bzw. $\psi = +1$ für große negative und positive Absolutwerte des Arguments, $\psi = c \cdot x$ in dem mittleren Teil. Solange also die dort erwähnte scheinbare Schichtdicke δ_H^* klein gegen δ ($= 10$ cm) ist, wird die Hendersonsche Formel mit geringen Fehlern das richtige Resultat ergeben.

Das gilt allerdings nur, wenn die Abweichungen von der ψ-Funktion noch nicht zu groß sind; sobald diese eine Rolle spielen, treten Zusatzglieder zu der „Hendersonschen" Potentialdifferenz auf, die von unseren Korrekturen (39) in VIII herkommen. Wir wissen zwar, daß (39) in VIII nur für sehr kurze Zeiten richtig sein kann, wir haben aber auch aus den in IX, S. 649 beschriebenen Messungen an $KMnO_4$ gesehen, daß die tatsächlichen Abweichungen immer die gleiche Richtung haben, die (39) in VIII angibt, und können daher erwarten, daß auch die Zusatzpotentiale nach (39) in VIII zumindest qualitativ das richtige Ergebnis liefern werden. Rechnet man diese Korrekturglieder aus, so kommt man zu Ausdrücken, deren Vorzeichen je nach dem von ϑ positiv oder negativ sein kann und die in erster Näherung

mit $\sqrt{t}$ wachsen. Bei manchen Elektrolyten wird also eine Zunahme, bei anderen eine Abnahme der Potentialdifferenzen eintreten. Diese beiden Aussagen für „kurze Zeiten": annähernde Gültigkeit der Hendersonschen Formel und eventuelle Zunahme der Potentialdifferenzen, stimmen mit dem experimentellen Befund überein.

Für „lange Zeiten", bei denen die Änderung der Konzentration an den Enden des dünnen Rohres schon merklich von Null verschieden ist, können wir ebenfalls Aussagen machen, die sich nur auf ganz allgemeine Eigenschaften der Lösungen von (1) in VIII stützen. Wir wollen allerdings nicht ganz korrekt vorgehen, sondern von der Tatsache Gebrauch machen, daß die auftretenden Ladungen auch für große Zeiten gewiß sehr klein bleiben, so daß man zur Berechnung der Potentialdifferenzen aus der Konzentrationsverteilung ohne großen Fehler die Ausgangsformel von Planck

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{RT}{ze}\frac{\frac{\partial}{\partial x}(U-V)}{U+V}$$

anwenden kann. Dieses $\partial\varphi/\partial x$ ist aber in einem gewissen Bereich, für nicht allzu große Werte von $|x|$, eine monoton abnehmende Funktion von t, wie eine etwas umständliche, aber prinzipiell einfache Rechnung zeigt, in der man nur allgemeine, aus den Differentialgleichungen (1) in VIII ersichtliche Eigenschaften der c und nicht die spezielle Gestalt dieser Funktionen benutzen muß. Allerdings ist auch diese Überlegung eigentlich nicht auf die Anordnung von Shu-Tsu-Chang anwendbar, da wir $c = c(x, t)$ angenommen haben. Eine wesentliche Änderung kann aber die Komplikation, daß c auch von den anderen Raumkoordinaten abhängt, sicher nicht zur Folge haben, und wir können die Behauptung aufrechterhalten, daß zumindest nach einer Zeit, nach der die ganze Kapillare dem erwähnten Bereich angehört, in dem $\partial\varphi/\partial x$ mit der Zeit abnimmt, $\varphi_2 - \varphi_1$ gleichfalls eine monoton abnehmende Funktion der Zeit sein wird.

Eine andere Überlegung führt zu dem gleichen Resultat: es ist klar, daß man, wenn man zur Berechnung der Potentialdifferenzen die Formeln von Planck oder Henderson benutzen will, eigentlich ein mit der Zeit wachsendes δ einzusetzen hätte. Da in ihre Endformeln δ aber nicht mehr eingeht, wird man solange nichts davon merken, als die „Dicke der Grenzschicht" kleiner ist als die Länge der Kapillaren. Sobald jedoch die Konzentration an den Rohrenden merklich verändert ist, mißt man einfach nicht mehr die Potentialdifferenz zwischen den „Endflächen der Schicht",

sondern an zwei Stellen im Innern, deren fester Abstand X wegen der Zunahme von δ ein abnehmender Bruchteil der gesamten Schichtdicke ist.

Für den vereinfachten Fall, daß c nur von x abhängt und keine Randbedingungen im Endlichen vorgeschrieben sind, können wir noch eine Aussage über die Zeitabhängigkeit machen. Da alle Formeln für die Potentialdifferenzen der Größenordnung nach gleiche Resultate liefern, wird offenbar die Änderung der Schichtdicke das entscheidende Moment sein und nicht die Änderung des Konzentrationsverlaufes in der Schicht. Wir benutzen deshalb die einfachste Formel, das ist unsere Gleichung (18) in VIII, die wir mit den Planckschen Ansätzen als konsequente erste Näherung erhielten. Sie wäre also in der Form

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{X}{\delta} \cdot \frac{RT}{ze} \log \frac{U_0 + V_0'}{U_0' + V_0}$$

anzuwenden. Leider kann man auch δ nicht genau angeben, da nicht nur die bei den Experimenten von Shu-Tsu-Chang vorliegenden Randbedingungen, sondern sogar der Diffusionsverlauf für die idealisierten Randbedingungen nicht exakt bekannt sind. Immerhin läßt sich behaupten, daß die Zunahme von δ langsamer erfolgen wird als sie den in der Theorie vorausgesetzten Randbedingungen im Unendlichen entspricht, denn die Ionen treten ja aus der Kapillare in ein weites Gefäß ein. Approximieren wir noch einmal den Konzentrationsverlauf durch eine ψ-Funktion und definieren ein δ im Sinne von Frank (vgl. VIII, S. 8), so wächst die Dicke der Grenzschicht für die Randbedingungen im Unendlichen mit $\sqrt{\text{const} + \log Dt} \cdot \sqrt{Dt}$ oder ungefähr $\sqrt{Dt}$, die Zunahme der tatsächlichen „Grenzschicht" müßte also wesentlich langsamer erfolgen.

Bei Shu-Tsu-Chang beginnt die Abnahme nach längstens zwei Tagen; nehmen wir an, daß zu dieser Zeit die Grenzschicht gerade die Kapillarenden erreicht hat, so läßt sich die zu erwartende minimale Potentialdifferenz zu einem späteren Zeitpunkt angeben. In Fig. 1 entspricht die ausgezogene Kurve diesen Minimalwerten, die Kreise und Kreuze einigen von Shu-Tsu-Chang gemessenen Werten, bezogen auf die gleichen Beträge zu $t = 0$. Die experimentellen Kurven verlaufe sämtlich viel höher als die theoretischen Grenzkurven, wie es zu erwarte war. Vielleicht sollte allerdings die Grenzkurve nicht so rasch abfallen denn es ist möglich, daß der

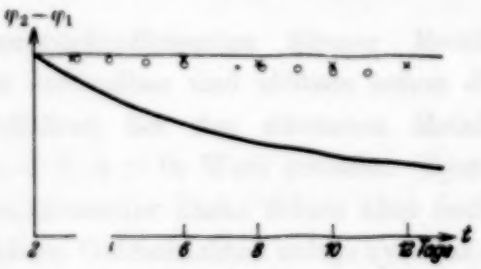


Fig. 1.

Anfangspunkt mit zwei Tagen zu früh gewählt war und unsere Formel erst in einem späteren Zeitpunkt angewendet werden dürfte; dann lägen die Meßwerte nicht mehr so weit entfernt von der Kurve. Doch ist dies ohne jede Bedeutung, da wir ja nicht eine Übereinstimmung mit den Messungen erzielen, sondern eine rein qualitative Deutung der Zeitabhängigkeit geben wollen.

Man kann also ohne jede speziellen Annahmen über den Anfangs- und Endzustand einer fiktiven „Grenzschicht" durch den Vorgang der gegenseitigen Diffusion alle Beobachtungen über die zeitliche Änderung der Potentialdifferenzen qualitativ gut erklären. Da ferner unsere Experimente gezeigt haben, daß eine derartige Grenzschicht wenigstens unter normalen Verhältnissen nie ausgebildet wird, und die Rechnungen ergeben, daß weder die Plancksche, noch die Hendersonsche Formel Anspruch auf Exaktheit haben, selbst wenn eine Grenzschicht existiert, daß sie aber nicht sehr verschiedene Ergebnisse liefern, wird es empfehlenswert sein, in der Praxis die am bequemsten zu handhabende Formel zu benutzen, das ist unsere Gleichung (18) in VIII.

Prag, im Juli 1934.

Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten.

Von **R. Deaglio** in Turin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1934.)

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Temperaturkoeffizienten in dünnen anomal leitenden Metallschichten stimmt mit den Schlüssen von W. Biltz überein.

Durch die Bearbeitung vieler experimenteller Zahlenwerte kam W. Biltz[1]) zu dem Schluß, daß der Temperaturkoeffizient $\alpha = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{\mathrm{d}\varkappa}{\mathrm{d}T}$ als eindeutige Funktion der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ berücksichtigt werden muß.

W. Biltz faßt dieses Ergebnis in einer graphischen Darstellung zusammen, welche die Beziehung zwischen dem Koeffizienten α und der Leitfähigkeit $\varkappa$ von $\varkappa = \infty$ (Supraleitern) bis zu $\varkappa = 0{,}1 \cdot 10^{-16}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ (Steinsalzkristalle) zeigt: der Temperaturkoeffizient nimmt in diesem Bereich von $\alpha = -\infty$ bis $\alpha = +1$ zu.

Dünne Metallschichten, wie man sie z. B. durch kathodische Zerstäubung erzeugen kann, bieten uns eine interessante Möglichkeit, das wichtige Ergebnis von Biltz zu bestätigen, indem solche dünnen Metallschichten eine spezifische Leitfähigkeit haben, welche von $\varkappa =$ etwa 10^{-6} bis zu $\varkappa$ etwa $10^{-8}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ mit abnehmender Dicke allmählich herabsinkt. Ein so starker Mangel an Leitfähigkeit ist nach Perucca[2]) eine normale Eigenschaft der dünnen normalen Metallschichten und erlaubt uns, den Zusammenhang zwischen α und $\varkappa$ an einem einzigen Stoff zu versuchen.

Einige Zahlenwerte des Temperaturkoeffizienten dünner Metallschichten sind schon in der Literatur auffindbar und stützen schon die Vermutung, daß der Temperaturkoeffizient bei den dünnsten Metallschichten den größten (und anomalen, d. h. $\alpha > 0$) Wert erreicht. Systematische Bestimmungen von α mit zunehmender Dicke fehlen aber noch. Ich habe deshalb an kathodisch zerstäubten Goldschichten solche systematischen Bestimmungen ausgeführt, welche in der Tat einen glücklichen Erfolg hatten.

---

[1]) W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 306, 1924. — [2]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930.

Die experimentelle Apparatur erlaubte, sehr dünne Goldschichten durch kathodische Zerstäubung auf der inneren Oberfläche eines kurzen und breiten zylindrischen Glasrohres zu erzeugen. Die Schichten hatten also eine ringförmige Gestalt von 5 mm Höhe und 28,5 mm Durchmesser. Die Messungen sind „in situ" ausgeführt, d. h. in demselben Gefäß und Vakuum, in welchem man die kathodische Zerstäubung erzeugte.

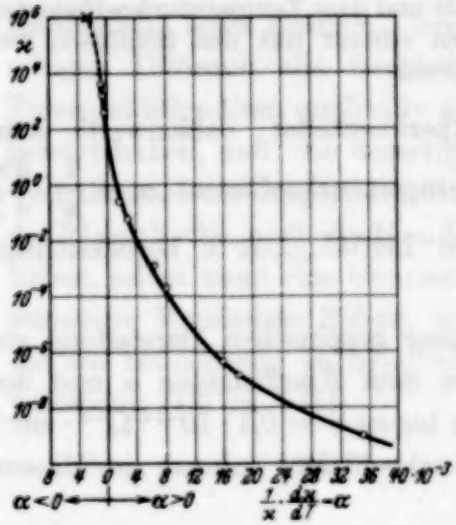


Fig. 1.

Da die gemessenen Widerstände sich zwischen etwa 10^{13} und etwa $10^{9}\ \Omega$ ordneten, mußte ich mit zunehmender Dicke der Schicht die Widerstände nach und nach durch eine elektrometrische, durch eine galvanometrische oder endlich durch die Brückenmethode bestimmen. Der Temperaturkoeffizient ist durch Messungen des Widerstandes bei -40^{0} C und $+40^{0}$ C hergeleitet; in der Tat sind die Widerstandsveränderungen mit der Temperatur in diesem Bereich umkehrbar[1]).

Die Temperatur der Schicht wurde durch ein Thermoelement bestimmt; die Hauptlötstelle dieses Thermoelements war auf einer Elektrode der Goldschicht angelötet. Die Temperatur der Schicht konnte mit einem Fehler von etwa $0{,}5^{0}$ C, der Widerstand mit einem maximalen Fehler von etwa 1% bestimmt werden.

Fig. 1 faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Auf der Abszissenachse habe ich die mittleren Temperaturkoeffizienten

$$\alpha = \frac{\varkappa_{+40^0} - \varkappa_{-40^0}}{\frac{\varkappa_{+40^0} + \varkappa_{-40^0}}{2} \cdot 80},$$

auf der Ordinatenachse jene Werte dargestellt, welche der mittleren spezifischen Leitfähigkeit proportional sind und welche ich aus der Hypothese hergeleitet habe, daß die Dicke der Schicht zu der Zeitdauer der kathodischen Zerstäubung proportional ist. Das kann als richtig angenommen werden[2]), da die Zerstäubungsbedingungen immer unverändert blieben.

---

[1]) Siehe z. B. F. Joliot, Ann. d. Phys. **15**, 418, 1931. — [2]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930.

Ich konnte sogar durch eine indirekte Schätzung der Dicke der Schichten die vermuteten Werte der wirklichen mittleren spezifischen Leitfähigkeit auf die Ordinatenachse bringen. Man muß aber bemerken, daß diese Werte um einen Koeffizienten 10 bis 10^2 unrichtig sein können.

Andererseits ist z. B. auch die Abhängigkeit des α von der Natur der Schichtunterlage unbekannt.

Man muß deshalb keine Strenge Übereinstimmung zwischen den Kurven von Biltz und der Fig. 1 fordern. Der ganz ähnliche Verlauf beider Kurven erlaubt aber schon den folgenden Schluß:

Die aus den Versuchen dieser Arbeit sich ergebende Beziehung zwischen α und $\varkappa$ in dünnen Goldschichten stimmt, soweit man dies verlangen kann, mit der von W. Biltz gefundenen überein.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale del R. Istituto Superiore di Ingegneria, 4. August 1934.

Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle.

Von **E. Perucca** in Turin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1934.)

Es werden die Resultate und Hypothesen verschiedener Verfasser über die anomale Leitfähigkeit dünner Metallschichten besprochen. — Die Einwände gegen die Peruccasche Hypothese einer nichtleitenden oberflächlichen Schicht aus normalem Metall werden abgelehnt und verschiedene neue Erfahrungstatsachen beigebracht, die diese Hypothese stützen.

1. Die Hypothese der oberflächlichen nichtleitenden Schicht aus normalem Metall (Perucca). Die Ergebnisse meiner Versuche[1]) und der Arbeiten anderer Physiker führten mich zu dem Schlusse[2]), daß die experimentellen Tatsachen mit der Körnertheorie der anomalen Leitfähigkeit dünner Metallschichten nicht im Einklang stehen; d. h. man kann diese anomale Leitfähigkeit, welche sich als ein Mangel an Leitfähigkeit äußert, nicht einer körnigen Struktur der dünnen Metallschichten zuschreiben.

Die Frage nach der Ursache solcher anomalen Leitfähigkeit bietet ein großes Interesse, zumal diese Erscheinung in engem Zusammenhang mit ähnlich anomalen Eigenschaften der dünnen Metallschichten (Reflexionsvermögen, Durchlässigkeit, Hall-Effekt, magnetische Eigenschaften usw.) steht.

Meiner Meinung nach könnte man die bekannten Erfahrungstatsachen durch die folgende neue Hypothese gut erklären: Metallschichten, welche eine Dicke besitzen, die nicht unmittelbar bestimmbar, die jedoch vermutlich polyatomisch ist, sind nichtleitend, d. h. enthalten keine Leitungselektronen; die Konzentration der Leitungselektronen ist in dieser ganz oberflächlichen und dünnen Metallschicht Null und wächst fortwährend, bis sie im Innern des Metalls in einem Abstand von etwa einigen mμ von der Oberfläche den Normalwert erreicht, welcher sich auf das massive Metall bezieht und die normale Leitfähigkeit des Metalles bestimmt. Nach meiner Ansicht ist der Mangel an Konduktanz der dünnen Metallschichten nicht einer etwaigen zufälligen anormalen Struktur zuzuschreiben (z. B. amorphe oder kolloidale Struktur des zerstäubten Metalles, starke Okklusion der

---

[1]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. — [2]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 268, 271, 1930.

beigemischten vorhandenen Gase, Bildung hypothetischer Verbindungen des Metalles mit diesen Gasen oder mit der Unterlage).

Ein solcher Mangel an Konduktanz ist vielmehr auf eine allgemeine Eigenschaft zurückzuführen, welche übrigens von irgendeiner Theorie der metallischen Leitfähigkeit angenommen werden kann. Die Leitungselektronen werden also hauptsächlich von den Atomen geliefert, die so tief im Metall liegen, daß sie nicht mehr eine empfindliche Störung infolge der benachbarten Metalloberfläche erleiden.

2. Die Hypothese der amorphen Metallphase. — Unterschied zwischen den beiden Hypothesen. Im Verfolg meiner Arbeiten sind zahlreiche andere über die Leitfähigkeit dünner Metallschichten veröffentlicht worden. In vielen unter diesen wird nunmehr der Standpunkt eingenommen, daß die beobachteten Anormalien nicht einer Körnerstruktur der zerstäubten oder verdampften Schicht zugeschrieben werden können.

Doch haben die meisten Verfasser[1]) vorgezogen, eine amorphe Struktur als Ursache der beobachteten Anomalien anzusehen. Der Unterschied zwischen dieser Hypothese und der meinigen ist sehr wesentlich.

Nach der Hypothese dieser Verfasser stellen die Anomalien der Metallschichten einfach ein Symptom dar, welches uns darauf aufmerksam macht, daß die Schicht wegen der besonderen Bedingungen der Ausbildung oder der Aufbewahrung ganz oder teilweise eine amorphe oder kolloidale[2]) Phase enthält. Dagegen zeigt nach meiner Ansicht ein Metall, auch in der normalen, idealen, monokristallinischen Struktur, eine oberflächliche Leitfähigkeit, welche bei weitem geringer ist, als die normale und in der alleräußersten Oberflächenschicht bis Null herabsinken kann.

Ich glaube, daß eine Revision des Problems heute möglich ist, und daß verschiedene neue Resultate meine Hypothese stützen. Indessen sind vor allem drei Bemerkungen angebracht (§§ 3, 4, 5).

3. Eine Kritik der Peruccaschen Hypothese. W. Reinders und L. Hamburger[3]) finden, daß auch Schichten von 2 bis 3 Atomen Dicke aus Wolfram, und sogar mit einer mittleren Dicke von 1 Atom eine Konduktanz zeigen. Aus den Zahlenangaben dieser Verfasser leitet man sogleich ab, daß die beobachtete Leitfähigkeit in diesen Schichten nur ein

[1]) W. Reinders u. L. Hamburger, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **50**, 441, 475, 1931; G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 393, 1931; Inaug. Dissertation, Berlin 1931; J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. — [2]) C. T. Lane, Phys. Rev. **45**, 733, 1934. — [3]) W. Reinders u. L. Hamburger, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **50**, 463, 467, 1931.

Hundertmillionstel (10^{-8}) des Normalwertes erreicht. Sie schließen daraus, daß also die Hypothese von Perucca „einer nichtleitenden Oberflächenschicht in der Dicke von mehreren Atomen" nicht richtig sein kann.

Wir müssen uns nun vor allem darüber klar werden, daß die Grundlage meiner Hypothese gar nicht darin besteht daß die nichtleitende oberflächliche Schicht eine polyatomische Dicke haben müsse.

Irgendeine Kurve der Fig. 2 in meiner Arbeit[1]) liefert die Konduktanz $c = 1/w$ (wo w der Widerstand ist) als Funktion der Dicke s der Schicht, oder besser als Funktion eines Parameters s, welchen man als proportional zur Menge des niedergeschlagenen Metalls annimmt, und welcher bei meinen Versuchen die Zeitdauer der Zerstäubung war.

Eine von solchen Kurven, die nunmehr auch von anderen Forschern aufgefunden worden sind, gestattet es, die (spezifische) Leitfähigkeit $\varkappa$ zu erzielen. In der Tat ist $\varkappa$ proportional zu $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}s}$. Man kann für unsere Zwecke $\varkappa = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}s}$ setzen.

Die Leitfähigkeit $\varkappa$ ergibt sich als eine Funktion des Abstandes s[2]) von der Metalloberfläche; diese Funktion hat den in Fig. 1 angegebenen Verlauf. Das Metall zeigt also eine anomale (d. h. mangelhafte) Konduktanz auf einer oberflächlichen Dicke s_1, welche der Strecke OS_1 entspricht. Diese Anomalie geht bis zum praktisch vollständigen Mangel an Leitfähigkeit auf einer alleräußersten Schicht von Dicke s_0, welche der Strecke OS_0 entspricht.

Aus den von anderen Verfassern vorgenommenen Bestimmungen glaube ich schließen zu können, daß die Dicke s_0 im Gold und im Platin (und auch im Silber) einigen Atomdurchmessern entspricht. Die Dicke s_1 müßte im Gold mehr als das Zehnfache von s_0 betragen.

Nach Reinders und Hamburger[3]) haben die Wolframschichten eine meßbare Leitfähigkeit (weniger als das 10^{-8}fache der normalen), wenn $s_0 = OS_0$ nur etwas mehr als einer einzigen atomischen Schicht entspricht, aber erst wenn $s_1 = OS_1$ mehr als zehn Atomschichten erreicht, nimmt die Leitfähigkeit ihren Normalwert an.

---

[1]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. — [2]) s zeigt sowohl die Dicke des Häutchens, als auch den Abstand einer unendlich dünnen Schicht eines solchen Häutchens von der Oberfläche. Diese Tatsache kann keine Fehler verursachen und folgt daraus, daß der Ursprung der Abzissen in Fig. 1 in der Oberfläche des Metalls liegt. — [3]) W. Reinders u. L. Hamburger, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **50**, 475, 1931.

Dies bedeutet, daß im Punkte S_0 die Ordinate der Kurve (Fig. 1) nicht ganz gleich Null ist; doch ist sie nur das 10^{-8}fache der Ordinate im Punkte S_1.

Daraus muß man schließen, daß auch das Wolfram die nach meiner Hypothese schlechtleitende oberflächliche Metallschicht besitzt; diese Metallschicht, wenn auch von einer monoatomaren Dicke, ist jedoch nicht völlig nichtleitend; sie hat noch eine Leitfähigkeit, welche nur das 10^{-8}fache des Normalwertes erreicht.

4. Ein zu einfacher Versuch einer Theorie der anormalen Leitfähigkeit. Nach L. Tisza[1]) hat die anomale Konduktanz der dünnen Schichten sehr einfach ihren Ursprung darin, daß die mittlere freie Weglänge λ' der

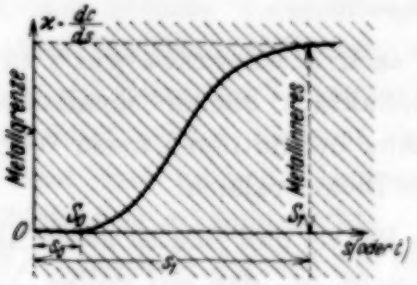


Fig. 1.

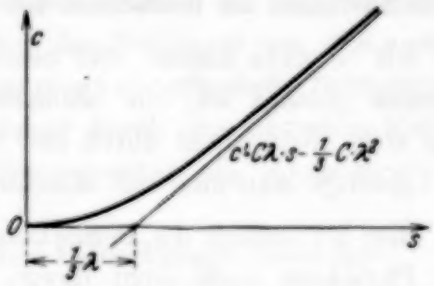


Fig. 2.

Leitungselektronen eine Funktion der Dicke s der Schicht sei. Wenn λ die normale mittlere freie Weglänge der Elektronen bezeichnet, so ist in dünnen Schichten $\lambda' < \lambda$, und zwar:

$$\lambda' = \lambda \cdot \frac{s}{s + \alpha},$$

wo α ein Koeffizient ist, welcher nach Tisza ungefähr den Wert $\frac{1}{3}$ hat (hier muß ein Druckfehler vorliegen; ich glaube, daß es $\alpha = \frac{1}{3}\lambda$ sein muß).

Nun ist die Konduktanz c proportional zu λ' und zu s; man hat also:

$$c = C \cdot \lambda \cdot \frac{s^2}{s + \frac{1}{3}\lambda}, \tag{1}$$

wo λ und C gegenüber s konstant sind. Daher wäre die Kurve $c = c(s)$ eine Hyperbel (Fig. 2), welche durch den Ursprung O geht, wo die Abszissenachse sie tangiert, und die Gerade

$$c' = C \cdot \lambda \cdot s - \tfrac{1}{3} C \cdot \lambda^2 \tag{2}$$

eine ihrer Asymptoten ist.

---

[1]) L. Tisza, Naturwissensch. **19**, 86, 1931.

Die Theorie von Tisza stützt sich zwar auf die modernen Anschauungen über die metallische Leitfähigkeit, aber sie ist nicht im Grunde verschieden von einer alten Theorie von J. J. Thomson[1]). Die Tiszasche Theorie, wie schon die von Thomson, kann nicht als an sich allein befriedigend angesehen werden; die experimentelle Zunahme der Konduktanz mit der Dicke ist bei weitem stärker als die Zunahme, welche nach diesen Theorien zu erwarten ist. Dies geht schon deutlich aus den Kurven von Fig. 2 und 3 meiner früheren Arbeit[2]) hervor; nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von R. Deaglio muß man annehmen, daß bis nicht zu großen Dicken der Schichten eine exponentielle Formel von der Art:

$$c' = k_1 \cdot e^{h \cdot s^2} - k_2 \tag{3}$$

als befriedigend zu betrachten ist.

Ich bemerke hierzu, daß neuerlich auch A. Jagersberger[3]) zu dem Schlusse gelangt ist, die anomale Konduktanz dünner Metallschichten lasse sich nicht allein durch eine Abnahme der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen mit abnehmender Dicke erklären.

Hier ist endlich die Bemerkung am Platze, daß eine zu große Anzahl von Physikern noch nicht davon überzeugt ist, daß ein großer Vorteil in unserem Problem erreicht wird, wenn man die Konduktanz c oder die Leitfähigkeit $\varkappa = \mathrm{d}c/\mathrm{d}s$ als Funktion des Parameters s in Betracht zieht. Man besteht mit einer besseren Zielen würdigen Beharrlichkeit darauf, graphische Darstellungen zu liefern, wobin der Widerstand w oder der mittlere spezifische Widerstand $\varrho = w/s$ (ϱ ist in der Tat eine Funktion von s) als Funktion der Dicke s betrachtet wird. Man erhält auf diese Weise Kurven, welche besonders geeignet sind, in der Nähe eines Unendlichkeitspunktes, gerade die wichtigsten Einzelheiten zu verbergen.

5. Die Umwandlungstemperatur Θ von J. Kramer. Im wesentlichen kann man sagen, die Grundstütze der Hypothese einer amorphen Metallphase bestehe darin, daß dünne Metallschichten starke irreversible Veränderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur zeigen. Diese Veränderungen sind gar nicht einfach; trotzdem hat J. Kramer[4]) eine kritische Temperatur der Umwandlung von der amorphen in die normale kristallisierte Metallphase eingeführt.

---

[1]) J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **11**, 120, 1901. — [2]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. — [3]) A. Jagersberger, ZS. f. Phys. **87**, 513, 1934. — [4]) J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 45, 1934.

Diese Umwandlungstemperatur Θ würde einen charakteristischen Wert für jedes Metall, z. B. 150° K (Kelvin-Grade) bei Cadmium, 210° K bei Wolfram, 510° K bei Platin, 80° K bei Gold, nur 52° K bei Silber haben.

Wenn ich die Meinung von J. Kramer recht verstanden habe, so müßte sich jedes Metall bei Temperaturen, welche höher als die kritischen sind, ausschließlich in der normal leitenden kristallisierten Metallphase befinden.

Wir können nun einige Beweisgründe (§§ 6, 7, 8) darlegen, welche aus neu ausgeführten Versuchen hervorgehen, und welche meine Hypothese einer oberflächlichen normal kristallisierten, aber nichtleitenden (oder mindestens schlechtleitenden) Metallschicht bestätigen.

6. Die kritische Umwandlungstemperatur Θ und die experimentellen Tatsachen. Die Übereinstimmung zwischen den Schlüssen von J. Kramer und den experimentellen Tatsachen können nicht als vollständig befriedigend berücksichtigt werden, insoweit als Kramer durch eine amorphe Metallphase und eine kritische Umwandlungstemperatur *alle* Anomalien der Leitfähigkeit zu erklären sucht.

Wir müssen in der Tat die folgenden Bemerkungen beachten:

a) Ich habe doch die Leitungsanomalien in dünnen Goldschichten gefunden, wenn auch diese Goldschichten durch Kathodenzerstäubung oder durch Verdampfung auf Unterlagen erhalten waren, welche sich auf Zimmertemperatur (etwa 300° K) befanden. Ich habe sogar anomal leitende Schichten aus Gold auf Unterlagen erhalten, welche eine Temperatur bis etwa 475° K hatten. Bei diesen Temperaturen muß man nach Kramer immer und allein normal leitende Metallniederschläge bekommen.

Wir sind also zum Schlusse gezwungen, daß wir die anomalen Leitfähigkeiten solcher Goldschichten nicht der amorphen Metallphase zuschreiben können.

b) Dieselbe Bemerkung gilt auch für das Silber, welches nach Kramer die kritische Umwandlungstemperatur $\Theta = 52°$ K haben muß. Die Messungen von L. Hamburger und W. Reinders[1]) über Silberschichten, welche auf Unterlagen bei Zimmertemperatur durch Verdampfung erhalten waren, zeigen doch immer dieselben Leitungsanomalien.

c) Noch bedeutungsvoller ist der Fall des Wolframs, bei welchem die Umwandlungstemperatur nach Kramer $\Theta = 210°$ K erreichen muß.

[1]) L. Hamburger u. W. Reinders, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **50**, 448, 1931.

Ich habe jedoch keine Messung, weder bei Wolframschichten noch bei Silberschichten, ausgeführt, da diese Metalle zu leicht chemische Reaktionen mit Restgasen erzeugen können.

Man kann aber einige sehr interessante Zahlenwerte über Wolfram noch in der Arbeit von L. Hamburger und W. Reinders[1]) finden. Sie haben dünne Schichten aus Wolfram auf einer Unterlage erzeugt, welche die Temperatur von etwa 90° K hatte. Man kann die Konduktanz $c = c(s)$ einer solchen Schicht von den Zahlenwerten dieser Verfasser ableiten.

Man erhält eine Kurve, welche denselben Verlauf hat, den ich[3]) bei Gold- und Platinschichten gefunden habe. Die Konduktanz c nimmt von 10^{-8} bis zu 10^{-3} des normalen Wertes zu, wenn die Dicke s von etwa 1 mμ bis zu etwa 2 mμ wächst.

Nach Kramer, sowie auch nach L. Hamburger und W. Reinders, besteht eine solche Wolframschicht aus der amorphen Metallphase. Dieselben Verfasser[2]) haben auch Wolframkondensate auf einer Unterlage erzeugt, die die Zimmertemperatur von etwa 300° K hatte, also eine Temperatur, welche viel höher war, als die kritische Umwandlungstemperatur von Kramer (210° K bei Wolfram). Indes haben Hamburger und Reinders bei Schichten aus solchen Kondensaten eine Konduktanz beobachtet, welche nur einen Wert von 10^{-9} (bei der Dicke von etwa 0,5 mμ) bis zu 10^{-7} (bei der Dicke $s = 1{,}35$ mμ) des normalen Wertes erreicht; solche Wolframschichten zeigen also noch eine ganz anomale Leitfähigkeit.

Überdies hat die Funktion $c = c(s)$ in diesem Falle noch denselben Verlauf wie bei meinen Gold- und Platinschichten; man muß also die Gültigkeit einer Körnertheorie der anomalen Leitung auch in Wolframschichten bei 300° K ausschließen, d. h. auch bei Schichten, welche nach Kramer eine normale kristallisierte Struktur besitzen.

Endlich sind die Veränderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur zwischen 90 und 300° K bei Wolframschichten wesentlich reversibel. Wenn wir also eine Umwandlungstemperatur des Wolframs annehmen wollen, so dürfen wir eine solche Temperatur nicht zwischen 90 und 300° K feststellen.

Diese umkehrbaren Veränderungen erlauben vielmehr einen mittleren Temperaturkoeffizienten der Konduktanz dünner Wolframschichten zwischen 90 und 300° K herzuleiten; und dieser Koeffizient stimmt, soweit man dies verlangen kann, mit den kürzlich erhaltenen Ergebnissen von R. Deaglio[3]) bei Goldschichten überein.

---

[1]) L. Hamburger u. W. Reinders, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **50**, 463, 464, 1931. — [2]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. — [3]) R. Deaglio, ZS. f. Phys. **91**, 657, 1934.

d) J. Kramer hat die kritischen Umwandlungstemperaturen von Gold, Silber, Wolfram, nicht durch direkte experimentelle Messungen bestimmt, sondern durch theoretische Betrachtungen hergeleitet. Darf man hoffen, daß die Nichtübereinstimmung zwischen den in *a*), *b*), *c*) dargelegten Tatsachen und der Hypothese einer amorphen Metallphase beseitigt wird, wenn wir die theoretischen Betrachtungen von Kramer passend abändern und demnach neue Umwandlungstemperaturen bei Gold, Silber, Wolfram finden?

Ich glaube, daß dies nicht möglich ist, indem die Kramerschen Schlußfolgerungen nicht mit den Erfahrungstatsachen übereinstimmen, auch nicht bei Cadmium, obwohl Kramer die Umwandlungstemperatur dieses Metalles ($\Theta = 150^0$ K) durch direkte Messungen bestimmt hat. D. Roller und D. Wooldridge[1]) verdampfen im Vakuum dünne Schichten aus Cadmium; die Dicke solcher Schichten wird durch diese Verdampfung herabgesetzt. Nun finden diese Verfasser dieselben Anomalien der elektrischen Leitung.

Wollen wir annehmen, daß genügend dünne, warme Cadmiumschichten eine neue Umwandlung erleiden, welche die normale kristallinische Struktur wieder in die amorphe Struktur zurückbildet.

Ich ziehe vor, zum Schluß zu kommen, daß die Kramersche Hypothese einer amorphen Metallphase nicht alle Erscheinungen der anomalen Leitfähigkeit bei dünnen Metallschichten erklären kann.

7. *Die Kristallstruktur dünner Metallschichten.* Die Beugung der Elektronen bei Reflexion oder bei Brechung durch dünne Schichten hat sofort die Vermutung aufkommen lassen, daß sie neue und tiefere Kenntnisse über die oberflächlichen Eigenschaften der Körper ergeben könnte. Das war nur z. T. durch die Tatsachen bestätigt, indem z. B. die Ergebnisse zahlreicher Forscher[2]) über das Vorhandensein einer oberflächlichen amorphen Schicht auf den polierten Metallen (Beilby's *layer*) gar nicht in gutem Einklang standen. Doch hatte man schon allgemein festgestellt, daß dünne Metallfolien eine Kristallstruktur besitzen[3]). Diese Kristall-

---

[1]) D. Roller u. D. Wooldridge, Phys. Rev. **45**, 119, 1934. — [2]) F. Kirchner, Nature **129**, 545, 1932; R. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933; L. H. Germer, Phys. Rev. **43**, 724, 1933; J. A. Darbyshire u. K. R. Dixit, Phil. Mag. **16**, 961, 1933; H. Raether, Naturwissensch. **21**, 547, 1933. — [3]) F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932; G. P. Thomson, N. Stuart u. C. A. Murison, Proc. Phys. Soc. **45**, 381, 1933; M. I. Gen, I. Zelmanoff u. A. I. Schalnikoff, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 825, 1933; H. Lassen, Phys. ZS. **35**, 172, 1934.

struktur kann manchmal orientiert sein; sie ist aber nicht wesentlich verschieden von der charakteristischen Kristallstruktur des massiven Metalles.

Die ganz neuen Resultate von G. I. Finch, A. G. Quarrel, I. S. Roebuck[1]) erlauben uns die Hypothese der von Beilby angenommenen oberflächlichen amorphen Schicht als endgültig bestätigt zu berücksichtigen; sie beweisen außerdem, daß man heute eine ganz sichere und vollkommene Experimentaltechnik der Elektronenbeugung erreichen kann. Diese Technik kann uns nunmehr sichere Auskünfte über die Kristallstruktur von dünnen auf eine amorphe oder kristallinische Unterlage niedergeschlagenen Schichten geben; sie kann uns auch über die etwaigen Umwandlungen in der Schicht, wie z. B. von der amorphen zur kristallinischen Struktur, belehren. Die so erhaltenen Ergebnisse dieser Verfasser haben also eine sehr große Bedeutung.

Nun hat G. I. Finch mir freundlichst geschrieben, daß auch er Messungen über die Leitfähigkeit dünner Metallschichten ausgeführt hat; und daß er zu dem Schluß gelangt ist, im Einklang mit meiner Meinung sei die anomale Leitfähigkeit dieser Schichten eine normale Eigenschaft, die er bei allen von ihm geprüften, genügend dünnen kristallisierten Metallschichten gefunden hat.

8. Anomale Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Nach G. Braunsfurth und J. Kramer[2]) müßte ein anomaler Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur zu) ein Anhaltspunkt dafür sein, daß die Schicht die amorphe Metallphase enthält.

Die Ergebnisse von R. Deaglio[3]) über den Zusammenhang zwischen Temperaturkoeffizient und Leitfähigkeit bei Goldschichten beweisen erschöpfend (so scheint mir), daß das Vorhandensein eines anomalen Temperaturkoeffizienten die notwendige Folge der schwachen Leitfähigkeit der dünnen Metallschichten ist, wenn sie auch eine normal kristallisierte Struktur besitzen.

9. Schlußfolgerung. Ich glaube also, daß die Gesamtheit der bekannten Erfahrungstatsachen den folgenden Schluß stützt:

Besondere Bedingungen, die gar nicht die geeignetsten sind, um das einfachste Bild der Erscheinungen zu ergeben, können metallische Nieder-

---

[1]) G. I. Finch, A. G. Quarrel u. I. S. Roebuck, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 676, 1934. — [2]) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 393, 1931; Inaug. Dissertation, Berlin 1931; J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. [3]) R. Deaglio, a. a. O.

schläge erzeugen, welche eine amorphe oder eine „kolloidale" Struktur haben, oder eine große Menge adsorbierter Gase besitzen, oder auch unerwartete Verbindungen [wie das Platinoxyd; G. P. Thomson, N. Stuart, C. A. Murison[1])] enthalten[2]).

Zu den Eigenschaften dieser anomalen Schichten gehören auch viele der anomalen Leitungseigenschaften, besonders diejenigen nichtumkehrbaren Veränderungen der Konduktanz mit der Temperatur, welche mit der Verwandlung der amorphen Struktur in die normal kristallisierte einhergehen, die J. Kramer beobachtet hat.

Man muß jedoch vor allem schließen, daß auch *normal* kristallisierte, dünne Metallschichten eine anomale Konduktanz aufweisen, welche die von mir[3]) festgestellten Eigenschaften besitzt.

Also muß man die folgende Hypothese als bestätigt betrachten, nämlich:

Ein Metall sei normal durch eine dünne oberflächliche Metallschicht abgeschlossen, in welcher allmählich die Leitfähigkeit von einem dem äußeren Teile der Schicht entsprechenden Werte bis zu einem dem inneren Teil der Schicht entsprechenden Werte wächst. Die äußere Leitfähigkeit ist Null oder jedenfalls nur ein ganz kleiner Bruchteil (z. B. 10^{-8}) der normalen Leitfähigkeit; die innere Leitfähigkeit der Schicht dagegen stimmt mit der normalen Leitfähigkeit des massiven Metalls überein.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale del R. Istituto Superiore di Ingegneria, 8. August 1934.

---

[1]) G. P. Thomson, N. Stuart u. C. A. Murison, Proc. Phys. Soc. **45**, 381, 1933. — [2]) Z. B. habe ich auch schöne blaue Niederschläge aus Gold erhalten, und bei solchen Schichten, welche vermutlich eine nicht normale Struktur besitzen, habe ich dieselben Haupteigenschaften gefunden, wie sie Th. Dreisch und E. Rütten (ZS. f. Phys. **60**, 69, 1930) beobachteten. Die von mir veröffentlichten Angaben beziehen sich niemals auf solche blaue Goldschichten, sondern immer auf Goldschichten, welche eine schöne klar-grüne Farbe zeigten, sobald sie bei Brechung sichtbar wurden. — [3]) E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft, Berlin.)

Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Medien, insbesondere in Quarz mittels piezoelektrischer Erregung.

Von **R. Bechmann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die Schallgeschwindigkeiten in anisotropen, unendlich ausgedehnten piezoelektrischen Medien bestimmbar sind durch Messung der Eigenschwingungen piezoelektrisch angeregter Platten. Im allgemeinen treten bei anisotropen Medien drei verschiedene Schallgeschwindigkeiten auf, deren Werte jeweils von der Fortpflanzungsrichtung abhängen. Speziell in Quarz werden die Schallgeschwindigkeiten für verschiedene Richtungen aus den Eigenschwingungen geeignet orientierter Platten gemessen, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ergibt.

In einem unendlich ausgedehnten isotropen Medium gibt es unabhängig von der Richtung der Fortpflanzung zwei Arten von elastischen Wellen: longitudinale Wellen, die mit einer Dilatation, transversale Wellen, die mit einer Rotation verbunden sind. In anisotropen Medien tritt demgegenüber eine Komplikation ein, deren Charakter für longitudinale und transversale Wellen verschieden ist. Bei longitudinalen Wellen, bei denen die Verschiebung in die Richtung der Ausbreitung fällt, besteht die Komplikation darin, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Richtung abhängt. Bei transversalen Wellen dagegen tritt eine weitere Mannigfaltigkeit auf, nämlich die unendliche Mannigfaltigkeit der auf der Fortpflanzungsrichtung senkrechten Schwingungsrichtungen. Diese Mannigfaltigkeit reduziert sich auf eine zweifache, indem sich zeigt, daß in jeder Richtung nur zwei Wellen von aufeinander senkrechten Schwingungsrichtungen und von verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bestehen können. Diese Erscheinung der Doppelbrechung, die in der Optik eine so bedeutende Rolle spielt, hat in der Akustik bisher fast keine Beachtung gefunden. Christoffel[1]) hat zuerst für ein anisotropes Medium die Ausdrücke für die drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Schwingungsrichtungen, deren Größe von der Richtung der elastischen Erregung und den Elastizitätsmoduln des Materials abhängt, abgeleitet.

---

[1]) E. W. Christoffel, Ann. di Math. (2) **8**, 193, 1877.

In einer freien Platte, die als unendlich ausgedehnt angenommen werde, bilden sich bei einer zu ihrer Oberfläche senkrechten Erregung durch Superposition von zwei ebenen Wellen entsprechend den Randbedingungen stehende Wellen aus. Die Eigenfrequenzen der Platte sind gleich dem Quotienten aus der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Plattendicke bzw. einem Vielfachen dieser Größe. Bei Platten aus anisotropem Material treten entsprechend den drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten drei verschiedene Eigenschwingungen auf, wobei eine den Charakter einer longitudinalen, die beiden anderen den von transversalen Schwingungen besitzen. Bei piezoelektrischen Kristallen gelingt es nun, eine oder sämtliche elastischen Eigenschwingungen elektrisch anzuregen und die Messung der Schallgeschwindigkeit der entsprechenden Medien auf Frequenz- bzw. Wellenlängenmessungen der resonierenden elektromagnetischen Schwingungen zurückzuführen.

Wir gehen zunächst auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ebener Wellen in anisotropen Medien ein und leiten ferner die Ausdrücke für die Eigenschwingungen dünner Platten ab. Dabei folgen wir für die Ausbreitung ebener Wellen in elastisch festen Körpern einer Darstellung von Neumann[1]), die gegenüber der allgemeineren Darstellung von Christoffel den Vorzug größerer Einfachheit besitzt, für die Eigenschwingungen von Platten einer Untersuchung von Koga[2]), die sich unmittelbar dieser Ableitung anschließt. Es sei auch auf eine Untersuchung der Eigenschwingungen von Quarzplatten und ihre Temperaturkoeffizienten hingewiesen, über die an anderer Stelle berichtet wird[3]).

Zwischen dem symmetrischen Deformationstensor S_{ik} und dem symmetrischen Spannungstensor T_{ik} besteht für ein anisotropes Medium die allgemeine lineare Beziehung

$$T_{ik} = c_{ik}^{lm} S_{lm} \qquad (i, k, l, m = 1, 2, 3), \tag{1}$$

wobei für die Elastizitätsmoduln c_{ik}^{lm} die Symmetriebedingungen

$$c_{ik}^{lm} = c_{ik}^{ml} = c_{ki}^{lm} = c_{ki}^{ml} = c_{lm}^{ik} \ldots$$

gelten, die die Zahl der Konstanten auf 21 reduzieren. Wir beziehen uns im folgenden auf ein Cartesisches Koordinatensystem mit den Koor-

---

[1]) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Elastizität fester Körper und des Lichtes im Äther. Leipzig 1885. — [2]) J. Koga, Rep. of Radio Res. and Works, Japan **2**, 157, 1932; Phil. Mag. (7) **16**, 275, 1933. — [3]) R. Bechmann, Hochfrequenztechn. u. Elektroak., im Erscheinen.

dinaten x_i. Der Deformationstensor S_{ik} stellt sich durch die Verrückungskomponenten u_i in der Form

$$S_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right) \tag{2}$$

dar. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen in einem anisotropen Medium lauten:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k}, \tag{3}$$

wobei ϱ die Dichte des Mediums ist. Die Integration dieses Gleichungssystems gestaltet sich äußerst einfach, wenn man sich bei ihrer Lösung auf ebene Wellen beschränkt. Für alle Teile, die auf einer einem System paralleler Ebenen angehörigen Ebene liegen, haben die Verrückungen u_i zur selben Zeit dieselben Werte. Ist s die senkrechte Entfernung einer diesem System angehörigen Ebene vom Anfangspunkt des Koordinatensystems x_i, so wird die Gleichung dieser Ebene

$$s = \alpha_i x_i, \tag{4}$$

wobei α_i die Richtungskosinus der Normalen der Ebene sind. Die Verrückungen u_i sind somit Funktionen von s und der Zeit t. Unter dieser Voraussetzung läßt sich das Gleichungssystem (3) durch Einführung von (1) und (2) schreiben, wenn man beachtet, daß nach (4) $\frac{\partial u_l}{\partial x_m} = \frac{\partial u_l}{\partial s}\alpha_m$ wird:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{1}{2}(c_{il}^{km} + c_{im}^{kl})\,\alpha_l \alpha_m \frac{\partial^2 u_k}{\partial s^2} = \Gamma_{ik} \frac{\partial^2 u_k}{\partial s^2}, \tag{5}$$

wobei zwischen den Moduln Γ_{ik} und den Elastizitätsmoduln c_{ik}^{lm} die Beziehungen

$$\Gamma_{ik} = \Gamma_{ki} = \tfrac{1}{2}(c_{il}^{km} + c_{im}^{kl})\,\alpha_l \alpha_m \tag{5a}$$

gelten. Setzt man für die resultierende Verrückung mit den Verrückungskomponenten u_i

$$\xi = p_i u_i, \tag{6}$$

wobei p_i zu bestimmende Konstanten sind, so läßt sich das Gleichungssystem (5) unter Einführung eines Multiplikators c zu der einzigen Differentialgleichung

$$\varrho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 \xi}{\partial s^2} \tag{7}$$

zusammenfassen, deren allgemeines Integral ebene Wellen mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{c}{\varrho}} \tag{7a}$$

liefert. Die Konstanten p_i haben dabei dem linearen Gleichungssystem

$$p_i \Gamma_{ik} = c\, p_k \tag{8}$$

zu genügen. Dieses Gleichungssystem hat nur Lösungen, wenn c gleich einem der reellen Werte $c^{(\tau)}$ wird, die sich durch Nullsetzen der Determinante

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11}-c & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22}-c & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33}-c \end{vmatrix} = 0 \tag{9}$$

als Wurzeln dieser Säkulargleichung dritten Grades, die stets drei reelle positive Wurzeln besitzt, ergeben. Das zu den Eigenwerten $c^{(\tau)}$ gehörige Lösungssystem der Gleichung (8) heißt $p_i^{(\tau)}$. Die Eigenlösungen $p_i^{(\tau)}$ sind zunächst nur bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt, wenn $c^{(\tau)}$ eine einfache Wurzel ist; diese werde festgelegt durch die Normierungsgleichungen

$$p_i^{(\tau)} p_i^{(\tau)} = 1. \tag{10}$$

Dagegen gelten für zwei verschiedene Wurzeln $c^{(\sigma)} \neq c^{(\tau)}$

$$p_i^{(\sigma)} p_i^{(\tau)} = 0. \tag{10a}$$

Die Größen $p_i^{(\tau)}$ haben dann die Bedeutung von Richtungskosinus, die die Richtungen der Verrückungen $\xi^{(\tau)}$ gemäß Gleichung (6) in bezug auf das Achsensystem bestimmen. Die sich dabei ergebenden Richtungen bilden nach (10) und (10a) ein Orthogonalsystem. Wir erhalten somit das zuerst von Christoffel abgeleitete Resultat, daß in einem anisotropen Körper drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten auftreten, deren zugehörige Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht stehen und deren Größen und Richtungen eine Funktion der Elastizitätsmoduln und der Richtung der Primärerregung sind.

Die Eigenschwingungen dünner, unendlich großer Platten erhält man nun, indem man die Flächen der Primärerregung mit der Oberfläche der Platten zusammenfallen läßt und die Gleichung (7) unter Berücksichtigung der Randbedingungen für die freie Oberfläche:

$$\frac{\partial \xi}{\partial s} = 0 \quad \text{für} \quad s = 0 \text{ und } s = d, \tag{11}$$

wobei d die Plattendicke ist, integriert. Setzt man ξ als harmonische Funktion der Zeit $\xi \sim e^{i\omega t}$, so erhält man in bekannter Weise unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (11) für die Schwingungen der Platte die Bewegungsgleichungen (12)

$$\xi^{(\tau)} = A \cos\left(n\pi \frac{s}{d}\right) e^{i\omega_\tau t} \tag{12}$$

mit den Eigenfrequenzen

$$\nu_\tau = \frac{\omega_\tau}{2\pi} = \frac{n}{2d} v^{(\tau)} = \frac{n}{2d} \sqrt{\frac{c^{(\tau)}}{\varrho}}, \tag{12a}$$

wobei n die Ordnung der Eigenschwingungen angibt und A eine Integrationskonstante ist, die von der Anfangsbedingung abhängt. Entsprechend den drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der ebenen Wellen treten bei dünnen Platten aus kristallinem Material drei verschiedene Eigenschwingungen auf. Aus Gleichung (12a) ergibt sich (wir betrachten im folgenden nur die jeweiligen Grundschwingungen), daß das Produkt aus der Eigenfrequenz und der Plattendicke

$$\nu_\tau \cdot d = \frac{1}{2} v^{(\tau)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c^{(\tau)}}{\varrho}} = N_\tau \tag{13}$$

gleich der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeit der zugehörigen Welle im allseitig ausgedehnten Medium ist. Sofern sich die entsprechenden Eigenschwingungen piezoelektrisch anregen lassen, besteht die Möglichkeit, die zugehörigen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten durch Messungen der Eigenfrequenzen und Plattendicke zu bestimmen.

Wir wenden uns nun der Anwendung obiger Ableitungen auf spezielle Medien zu, beschränken uns jedoch auf Quarz, dessen elastische Konstanten nach Voigt[1]) sehr genau bekannt sind. Bezeichnet man in den vorigen Ausdrücken die Koordinaten x_1, x_2, x_3 mit x, y, z und lassen wir, wie üblich, die optische Achse des natürlichen Quarzes mit der z-Achse, die elektrische Achse mit der x-Achse zusammenfallen, so lautet das System der Hauptelastizitätsmoduln von Quarz in der Voigtschen Bezeichnungsweise:

$$\left.\begin{aligned}
&c_{11}^{11} = c_{22}^{22} = c_{11}, \quad c_{11}^{22} = c_{12}, \quad c_{11}^{33} = c_{22}^{33} = c_{13}, \\
&c_{11}^{23} = c_{22}^{23} = c_{12}^{13} = c_{14}, \quad c_{33}^{33} = c_{33}, \quad c_{23}^{23} = c_{13}^{13} = c_{44}, \\
&c_{12}^{12} = c_{66} = \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), \\
&c_{11}^{12} = c_{11}^{13} = c_{12}^{22} = c_{12}^{33} = c_{12}^{33} = c_{13}^{23} = c_{13}^{23} = c_{13}^{33} = c_{23}^{33} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

[1]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1910.

Die in (5) auftretenden adiabatischen Elastizitätsmoduln von Quarz haben nach Voigt die Werte:

$$\left.\begin{aligned} c_{11} &= 85{,}46 \cdot 10^{10}\ \text{dyn/cm}^2 \\ c_{33} &= 105{,}62 \cdot 10^{10}\ \text{,,} \\ c_{44} &= 57{,}12 \cdot 10^{10}\ \text{,,} \\ c_{12} &= 7{,}25 \cdot 10^{10}\ \text{,,} \\ c_{13} &= 14{,}35 \cdot 10^{10}\ \text{,,} \\ c_{14} &= 16{,}82 \cdot 10^{10}\ \text{,,} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Dichte ϱ von Quarz beträgt $\varrho = 2{,}654\ \text{g/cm}^3$. Unter Berücksichtigung des Schemas (14) vereinfachen sich die Ausdrücke der transformierten Elastizitätsmoduln Γ_{ik} (5a) für Quarz. Weiterhin führen wir darin Polarkoordinaten ϑ, φ mit der optischen Achse als Polarachse und der elektrischen Achse als Nebenachse ($\varphi = 0$) ein, wodurch der Richtungskosinus α_i der Plattennormalen sich durch die Beziehungen

$$\alpha_1 = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad \alpha_2 = \sin\vartheta\sin\varphi, \quad \alpha_3 = \cos\vartheta$$

darstellen läßt, und erhalten für das Schema der Moduln Γ_{ik} für Quarz:

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_{11} &= c_{11}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi + c_{66}\sin^2\vartheta\sin^2\varphi + c_{44}\cos^2\vartheta + c_{14}\sin 2\vartheta\sin\varphi, \\ \Gamma_{22} &= c_{11}\sin^2\vartheta\sin^2\varphi + c_{66}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi + c_{44}\cos^2\vartheta - c_{14}\sin 2\vartheta\sin\varphi, \\ \Gamma_{33} &= c_{44}\sin^2\vartheta + c_{33}\cos^2\vartheta, \\ \Gamma_{23} &= c_{14}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi + \tfrac{1}{2}(c_{13}+c_{44})\sin 2\vartheta\sin\varphi, \\ \Gamma_{13} &= c_{14}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi + \tfrac{1}{2}(c_{13}+c_{44})\sin 2\vartheta\cos\varphi, \\ \Gamma_{12} &= c_{14}\sin 2\vartheta\cos\varphi + \tfrac{1}{2}(c_{12}+c_{66})\sin^2\vartheta\sin 2\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Aus der Mannigfaltigkeit der Plattenorientierungen seien zwei Gruppen durch Festlegung des Winkels φ ausgewählt. Die erste sei duch $\varphi = 0$, die zweite durch $\varphi = \pi/2$ bestimmt. Sämtliche Platten der ersten Orientierung (X_ϑ) enthalten die auf der optischen und elektrischen Achse senkrecht stehende y-Achse. Die Platten der zweiten Orientierung (Y_ϑ) besitzen als gemeinschaftliche Achse die elektrische Achse. Für diese beiden Plattenorientierungen wurden in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ϑ der Plattennormale gegen die optische Achse die Elastizitätsmoduln $c^{(\tau)}$ aus der Säkulargleichung (9) unter Einführung der Werte für die Γ_{ik} gemäß (16), die sich unter den eben gemachten Annahmen für die beiden Schnittgruppen weiterhin vereinfachen, berechnet.

Im Falle X_ϑ, bei dem sämtliche Γ_{ik} von Null verschieden sind, wurden die drei Wurzeln $c^{(\tau)}$ der Säkulargleichung (9) mittels der trigonometrischen

Lösungsmethode numerisch berechnet und in Fig. 1 dargestellt. Es treten für alle Winkel außer $\vartheta = 0$ bzw. $\vartheta = \pi$ drei verschiedene Wurzeln auf. Für die Richtung der optischen Achse $\vartheta = 0$ verhält sich Quarz wie ein isotropes Medium, da für diese Richtung nach (16) unabhängig von φ

$$\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = c_{44}, \quad \Gamma_{33} = c_{33}, \quad \Gamma_{23} = \Gamma_{13} = \Gamma_{12} = 0$$

wird. Die beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der transversalen Schwingungen fallen für die optische Achse zusammen.

Für die Platten Y_ϑ ($\varphi = \pi/2$) vereinfacht sich die Lösung der Säkulargleichung (9), da hierbei $\Gamma_{12} = \Gamma_{13} = 0$ wird, wodurch Gleichung (9) in das Produkt einer Gleichung ersten Grades und einer Gleichung zweiten

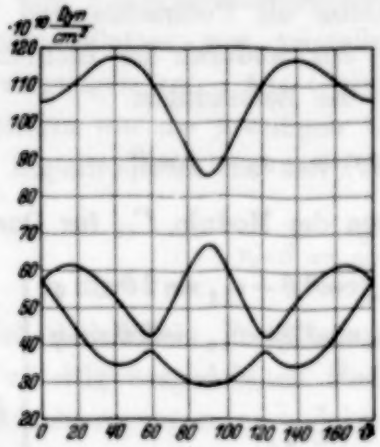


Fig. 1. Elastizitätsmoduln für X_ϑ.

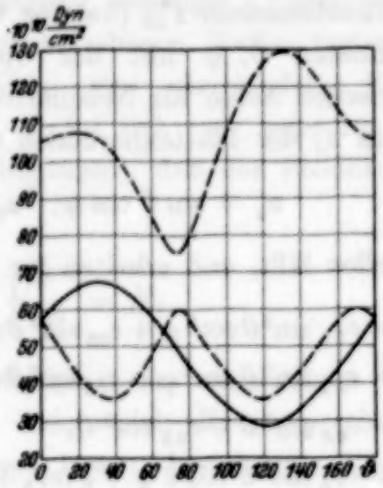


Fig. 2. Elastizitätsmoduln für Y_ϑ.

Grades zerfällt. In Fig. 2 sind die berechneten drei Wurzeln für die Elastizitätsmoduln $c^{(\tau)}$ aufgetragen. Der ausgezogenen Kurve entspricht dabei die Wurzel der linearen Gleichung, die gestrichelten Kurven stellen die Wurzeln der quadratischen Gleichung dar.

Es wurden zahlreiche runde und rechteckige Quarzplatten mit einer Dicke von 0,5 mm bis 2 mm und Durchmesser bzw. Kantenlängen von 25 bis 40 mm der beiden Schnittgruppen X_ϑ und Y_ϑ piezoelektrisch angeregt und die entsprechenden Eigenfrequenzen gemessen, die bei derartigen Platten in einem Bereich von 1 bis 5 Millionen Hertz liegen. Die Anregung der verschiedenen Eigenschwingungen erfolgte mit einem kleinen Sender, bei dem der Kristall bei den zu messenden Frequenzen ein Minimum des elektrischen Widerstandes darstellt. Auf diese Weise werden Eigenfrequenzen des Kristalls angeregt, welche dieser bei kurzgeschlossenen Elektroden besitzt, so daß Elektroden und Zuleitungskapazitäten der Schaltung die

Frequenz nicht beeinflussen. Die Messung wurde mit einem leuchtquarzkontrollierten Frequenzmesser, dessen Meßgenauigkeit größer als $1 \cdot 10^{-4}$ ist, durchgeführt.

Tabelle 1.

ϑ	Beobachtet			Berechnet		
	N_1	N_2	N_3	N_1	N_2	N_3
20°	—	2441	—	3227	2403	2008
30	3311	2371	1890	3295	2336	1872
40	3333	2247	1828	3322	2220	1806
50	3325	2108	1866	3301	2080	1837
60	3243	2042	1910	3229	2001	1893
70	3125	2230	1797	3105	2175	1779
80	3030	2332	1739	3027	2282	1726
90	2859	—	—	2837	—	—

Tabelle 2.

ϑ	$N_{\text{beobachtet}}$	$N_{\text{berechnet}}$	ϑ	$N_{\text{beobachtet}}$	$N_{\text{berechnet}}$
41,5°	2560	2492	120°	1680	1652
50	2496	2438	125	1686	1657
65	2324	2281	145	1850	1824
90	1946	1919	155	2000	1964
115	1691	1664			

Die Meßresultate sind für Platten X_ϑ in Tabelle 1, für Platten Y_ϑ in Tabelle 2 enthalten, und zwar ist jeweils das Produkt N aus gemessener Eigenfrequenz und Dicke für verschiedene Neigungswinkel ϑ der Plattennormale gegen die optische Achse, das nach Gleichung (13) gleich der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeit der zugehörigen elastischen Welle ist, angegeben. Die Frequenz ist dabei in Kilohertz, die Dicke in Millimeter gemessen. Als Fortpflanzungsgeschwindigkeit betrachtet, hat N demnach die Dimension Meter/sec. Bei Platten X_ϑ lassen sich außer für $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 90°$ die drei Eigenschwingungen anregen. N_1 entspricht den longitudinalen, N_2 und N_3 den transversalen Schwingungen. Für $\vartheta = 90°$, d. h. für Platten senkrecht auf der elektrischen Achse und deren unmittelbare Umgebung ist nur eine longitudinale Schwingung anregbar. Für Winkel ϑ, die kleiner als 20° sind, lassen sich keine Schwingungen mehr anregen, für $\vartheta = 0$, d. h. Platten senkrecht zur optischen Achse, verschwindet jeder piezoelektrische Effekt. Bei Platten Y_ϑ läßt sich nur eine einzige, und zwar transversale Schwingung anregen, deren entsprechende Werte von N in Tabelle 2 angegeben sind. Es hat sich ergeben, daß der

Wert N, solange die Querdimensionen groß gegen die Dicke der Platten sind, unabhängig vom Format und lediglich von der Plattenorientierung abhängig ist. Wir verzichten hier, auf eine Ableitung der piezoelektrischen Anregungsbedingungen der drei Eigenschwingungen von Platten in Abhängigkeit von ihrer Orientierung einzugehen. Es sei dabei auf die Untersuchung von Koga[1]) verwiesen.

Tabelle 1 und 2 enthalten weiterhin die aus Gleichung (9) und (13) berechneten Werte N der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeiten für die beiden Schnittarten. Die hierzu notwendigen Werte der Wurzeln für die beiden Schnittarten X_ϑ und Y_ϑ sind aus Fig. 1 und 2 entnommen. Für den Schnitt y_ϑ wurde jedoch nur die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einen sich piezoelektrisch erregbaren Gruppe von Eigenschwingungen berechnet. Dem zugehörigen Elastizitätsmodul $c^{(7)}$ entspricht die ausgezogene Kurve in Fig. 2. Es zeigt sich in Tabelle 1 und 2 für alle Schnitte eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten. Die beobachteten Werte liegen jedoch in allen Fällen etwas höher als die berechneten. Die Abweichung ist nicht, wie sich durch sorgfältige Versuche ergeben hat, durch die Endlichkeit der Plattenfläche bedingt gegenüber dem zugrunde gelegten Ansatz, der nur für unendlich große Platten gilt. Die systematischen Abweichungen finden ihre Erklärung in einer piezoelektrischen Rückwirkung auf das mechanische Schwingungssystem und lassen sich durch eine Modifizierung des Elastizitätsmoduls darstellen, worauf an anderer Stelle näher eingegangen wird.

[1]) Siehe Fußnote 2 auf S. 671.

Über die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen.

Von **Walter Bünger** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1934.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, die Kapazitätsänderungen von $\Delta C/C = 2 \cdot 10^{-9}$ zu messen gestattet.

§ 1. Die Messung kleiner Kapazitätsänderungen hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Es ist eine ganze Reihe von Meßmethoden entwickelt worden. Die meisten benutzen Elektronenröhren. Die Röhren liefern entweder nur den zur Messung benötigten Wechselstrom oder erregen einen Schwingungskreis, dessen Zustand durch die Kapazitätsänderung beeinflußt wird. Man beobachtet Frequenzänderungen nach der Schwebungsmethode oder durch Anodenstromänderung. Die einschlägigen Arbeiten sind von Blüh[1]) und Niemeyer[2]) zusammengestellt worden. Praktisch hat man Empfindlichkeiten von $\Delta C/C = 10^{-5}$ bis höchstens 10^{-6} erreicht. Diese Grenze ist durch die Konstanz der Röhrenschwingung gegeben. Sie liegt nicht tiefer als die mit statischen Methoden erreichte[3]).

Für manche Zwecke, z. B. für die Messung des Temperatureinflusses der Dielektrizitätskonstanten von Gasen, ist eine höhere Genauigkeit erwünscht. Auch ist die Bedienung der Apparatur bei der Grenzempfindlichkeit von 10^{-6} im allgemeinen schwierig. Ich selbst brauchte für die Untersuchung elektrodynamischer Konstanten im bewegten Bezugssystem[4]) erheblich größere Empfindlichkeiten, von 10^{-8} bis 10^{-9}. Eine solche Empfindlichkeitssteigerung war bei den bisher benutzten Methoden kaum zu erwarten. Daher habe ich die nachfolgende Methode entwickelt.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Methode ist im Prinzip eine Brückenanordnung. Durch die Brückenschaltung wird der Einfluß der Änderung von Wellenlänge und Spannung unschädlich gemacht. Das Schaltschema zeigt Fig. 1. Die Apparatur besteht aus vier gegeneinander durch Zinkblech abgeschirmten Teilen, dem Hochfrequenzsender I, den Kopplungskondensatoren II, dem Meßkreis mit der Brücke III und dem Verstärker mit Spiegelgalvanometer IV.

1. *Der Sender* besteht aus einer mit Piezoquarz gesteuerten Röhre RES 164 d, die in einer Wellenlänge von 480 m schwingt. Die Schwin-

[1]) O. Blüh, Phys. ZS. **27**, 226, 1926. — [2]) K. Niemeyer, ebenda **31**, 451, 1931. — [3]) H. Lampe, ZS. f. Phys. **79**, 254, 1932; siehe auch S. Reisch, ZS. f. Hochfrequenztechn. **38**, 101, 1931. — [4]) W. Bünger, Ann. d. Phys.

gungen dieser Röhre werden mit Hilfe einer alten Telefunkenröhre RS 5 verstärkt. Der Anodenkreis der Verstärkerröhre ist ohne direkte Verbindung nur induktiv gekoppelt. Seine Selbstinduktion besteht aus einer Zylinderspule, auf die gleichzeitig die unterteilten Kopplungs- und Neutralisationswicklungen völlig symmetrisch aufgewickelt sind.

2. *Der Meßkreis* besteht aus vier Kapazitäten, nämlich der Brücke von je zweimal 600 und 2000 $\mu\mu$F mit senkrecht stehenden Platten. Den Kapazitäten parallel liegen zwei auf dieselben Kerne gewickelte gleich-

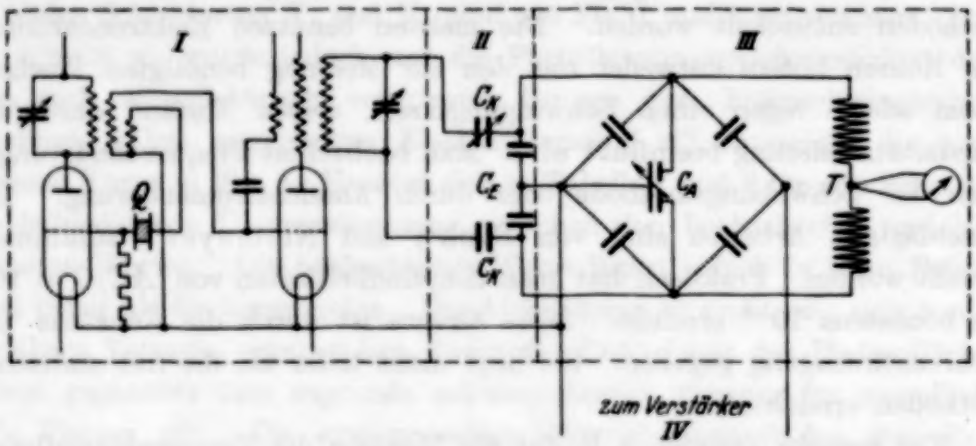


Fig. 1. Schaltschema. I Sender, II Koppelung, III Meßkreis, IV Verstärker mit Spiegelgalvanometer.

große Selbstinduktionen, die mit den Kapazitäten zusammen auf die Wellenlänge des Senders abgestimmt waren. Zur Vermeidung des Streufeldes waren die Selbstinduktionen in Achterform gewickelt. Die Selbstinduktionen waren durch einen kleinen Hitzdraht T verbunden. Ein mit diesem Draht verlötetes Thermoelement gestattete die Kontrolle der Stromstärke und damit auch der Spannung im Meßkreis. Die Mitte der kleinen Kondensatoren war geerdet, die Mitte der großen Kondensatoren führte zum Verstärker. Zur Abstimmung lagen den großen Kondensatoren von je 2000 $\mu\mu$F zwei kleine Ausgleichskondensatoren zur Grob- und Feineinstellung (im Gegensatz zur Zeichnung) parallel. (Zwei halbkreisförmige Platten, daran drehbar vorn eine dritte halbkreisförmige Platte, hinten ein 5 mm langer Messingstift in 10 mm Abstand.) Bei ihrer Einstellung änderte sich nur das Verhältnis der Kapazitäten, nicht ihre Summe.

Sämtliche Kondensatoren mußten vor der Messung sorgfältig von Staub befreit werden (durch eine Flamme und mit Druckluft) und wurden dann eingekapselt. Die Verbindungen bestanden größtenteils aus schmalen gewinkelten Messingstreifen.

3. *Die Kopplung zwischen Sender und Meßkreis* wurde durch zwei kleine Kondensatoren von je 4 $\mu\mu$F hergestellt. Die Zuleitungen bilden mit ihrer Umgebung Kapazitäten, und verschiedene Größen dieser Kapazitäten führen trotz symmetrischen Aufbaues zu Phasenverschiebungen im Meßkreis. Um solche Phasenverschiebungen auszugleichen, war der eine Kopplungskondensator veränderlich und mit Grob- und Feinabstimmung versehen.

In dem abgeschirmten Kopplungskasten befanden sich außerdem zwei weitere Festkapazitäten C_E von je 1 $\mu\mu$F, die den 2000 $\mu\mu$F Kapazitäten des Meßkreises parallel geschaltet waren. Sie warten auf einer 1 cm starken Pertinaxplatte montiert und von einem luftdichten Glasgehäuse umgeben. Der Luftdruck und damit die relative Dielektrizitätskonstante in diesen Kapazitäten ließen sich meßbar ändern. Daß die Kapazitäten in dem Kopplungskasten und nicht in dem Meßkreiskasten waren, hatte nur technische Gründe. Sie dienten zu Eichzwecken.

4. *Der Verstärker* hatte zwei Schirmgitterröhren RENS 1104 und eine RE 134. Die Anodenspannung wurde den Röhren über abgestimmte Kreise zugeführt. Die Kopplung zwischen den Röhren, ebenso wie die Kopplung zwischen Meßkreis und Verstärker geschah durch Kapazitäten von 200 $\mu\mu$F (Gitterableitwiderstände 5 Megohm). Gleichrichtung erfolgte durch Thermokreuze bzw. durch einen Detektor, der eine ausreichende Konstanz zeigte, in Verbindung mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer.

Die Spannungen für die Senderöhre, die Verstärkerröhre des Senders und den Verstärker waren getrennten Stromquellen entnommen. (Akkumulatorenbatterien und Hochspannungsmaschine in Verbindung mit Eisenwasserstoffwiderständen und Stabilivoltröhren.)

Besonderer Wert mußte auf erschütterungsfreie Aufstellung gelegt werden. Der Apparat stand auf einer Holzplatte, die an dünnen Stahldrähten in einem Gestell hing. Zwischen Gestell und Aufhängung war ein Polster aus Gummischwämmen und Tennisbällen. Trotzdem riefen kleine Erschütterungen, wie festes Auftreten auf den Boden oder das Schließen der Zimmertür noch große Ausschläge hervor.

§ 3. Die Einstellung und Eichung der Apparatur. Um den Hochfrequenzstrom in der Brücke auf Null zu kompensieren, sind zwei Bedingungen zu erfüllen. Die Spannung in beiden Brückenzweigen muß in Größe und Phase gleich sein. Dementsprechend müssen zwei getrennte Einstellmöglichkeiten vorhanden sein, die den beiden Brückenkapazitäten parallel geschalteten Ausgleichskondensatoren verändern in erster Linie

die Spannung in den Brückenzweigen, während der veränderliche Kopplungskondensator hauptsächlich die Phase der Brückenspannungen ändert. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus unten mitgeteilten Versuchsergebnissen. Die Einstellung geht nun so vor sich: Zunächst wird der Verstärker dadurch unempfindlich gemacht, daß den Eingangsklemmen ein kleiner Widerstand parallel gelegt wurde. Dann wurden wechselseitig die Einstellkondensatoren und gleichzeitig die Verstärkerempfindlichkeit gesteigert. Ist beispielsweise die Spannung am Meßkreis 500 Volt, so entspricht einer Kapazitätsänderung (aller vier Kapazitäten) von $\Delta C/C = 2 \cdot 10^{-9}$ eine Änderung der Kompensationsspannung von 10^{-6} Volt, die sich gut messen läßt.

Einige Sorgfalt erforderte die Eichung der Apparatur. Ich habe zwei Eichmethoden verwandt, um ganz sicher zu sein, daß die erforderliche Meßgenauigkeit erreicht war.

1. Die erste Eichmethode beruhte auf einer direkten meßbaren Kapazitätsänderung in der Brücke. Eine Änderung von 10^{-8} entspricht der Änderung eines Brückenkondensators um $4 \cdot 2000 \cdot 10^{-8} = 8 \cdot 10^{-5}$ $\mu\mu$F. Mechanisch so kleine Kapazitätsänderungen meßbar herzustellen, ist schwierig. Ich benutzte daher die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Luft. Den großen Brückenkondensatoren von 2000 mμF war ein kleiner Kondensator von 1 $\mu\mu$F parallel geschaltet. Eine Luftdruckänderung von 10,5 cm Hg in dem Parallelkondensator ruft die erforderliche Kapazitätsänderung hervor ($\varepsilon_r = 1 + 5{,}7 \cdot 10^{-4}$).

Die Kompensationsspannung im Meßkreis ließ sich aus mechanischen Gründen, weil die Einstellung der Kondensatoren zu grob war, nur bis 1 oder $2 \cdot 10^{-7}$ treiben, so daß praktisch Änderungen der Kompensationsspannung beobachtet werden mußten. Hierbei ist folgendes zu beachten: Die Kompensationsspannungsänderung ist im allgemeinen kleiner, als es der Kapazitätsänderung entspricht, nämlich immer dann, wenn die durch Kapazitätsänderung hervorgerufene Spannungsänderung nicht in Phase mit der Kompensationsspannung ist. Hier hilft folgender Kunstgriff. Man kompensiert soweit wie möglich und dreht darauf den Ausgleichskondensator, damit die Kompensation etwa zehnfach schlechter wird. Dann ist sicher, daß die Kompensationsspannung mit der durch Kapazitätsänderung hervorgerufenen Spannung in Phase ist. Der Versuch bestätigt diese Überlegung. Je nach der Stellung des Kopplungskondensators kann die Empfindlichkeit von ihrem auf obige Weise eingestellten Maximalwert bei gleicher Kompensationsspannung auf Null gehen. Man kann auch nur durch Verstellung des Kopplungskondensators bei Änderung derselben

Brückenkapazität positive oder negative Differenzausschläge am Spiegelgalvanometer bekommen.

2. Eine zweite Eichmethode beruht auf einem völlig verschiedenen Verfahren. Hierin werden die Spannungen an der Brücke und am Verstärker gemessen. Aus der Änderung der Verstärkerspannung läßt sich dann die Kapazitätsänderung berechnen. Dieser Berechnung liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die obigen Phasenbedingungen erfüllt sind.

Wie erwähnt, ließ sich nicht die Spannung des Meßkreises direkt, sondern nur seine Stromstärke durch ein Thermoelement messen. Das Thermogalvanometer T mußte in Volt geeicht werden. Dazu wurde dem Meßkreis ein mit Gleichspannung geeichtes Braunsches Elektrometer parallel geschaltet. Die beiden 600 $\mu\mu$F-Kondensatoren wurden abgeschaltet und durch einen Drehkondensator ersetzt, der den Meßkreis wieder in Resonanz mit dem Sender brachte. Durch Beobachtung der gleichzeitigen Ausschläge des Braunschen Elektrometers und des Thermogalvanometers ließ sich dieses in Volt eichen.

Die Eichung des Verstärkers in Volt erfolgt in entsprechender Weise. Auch hier wurde ein Thermokreuz zunächst mit Gleichstrom und in Ampere geeicht. Eine Spule lag in Serie mit dem Thermokreuz, einem Widerstand und einem Drehkondensator und koppelte auf den Meßkreis. Der Hochfrequenzstrom in diesem Eichkreis ließ sich durch Änderung des Drehkondensators variieren und wurde durch das Thermokreuz gemessen. Aus dem Strom ließ sich die Spannung an dem Widerstand berechnen. Diese Spannung lag an den Eingangsklemmen des Verstärkers. Für die praktische Messung waren die Verhältnisse noch insofern komplizierter, als infolge der mangelnden Stromempfindlichkeit des Vakuumthermokreuzes nicht ein einfacher Widerstand, sondern eine Verzweigungsschaltung aus Ohmschen Widerständen benutzt werden mußte. Das Schaltschema zeigt Fig. 2. Die Widerstände und die Ströme wurden zur Eichung des Verstärkers weitgehend variiert. Störungen durch Kapazitäten, Selbstinduktionen und Skineffekt waren weitgehend vermieden.

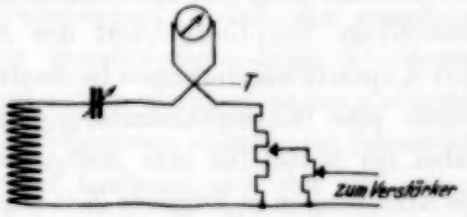


Fig. 2. Schaltschema zur Eichung des Verstärkers. T ist ein mit Gleichstrom geeichtes Thermokreuz.

Beide Eichmethoden geben bis auf 20% denselben Wert. Dies genügte meinen Zwecken, bei denen es nur auf die Größenordnung der Empfindlichkeit ankam. Die Größe der Abweichung kann durch zwei Umstände bedingt

sein. Einmal war der kleine Eichkondensator in seinen Abmessungen nicht sehr genau gearbeitet und dann waren vielleicht die geforderten

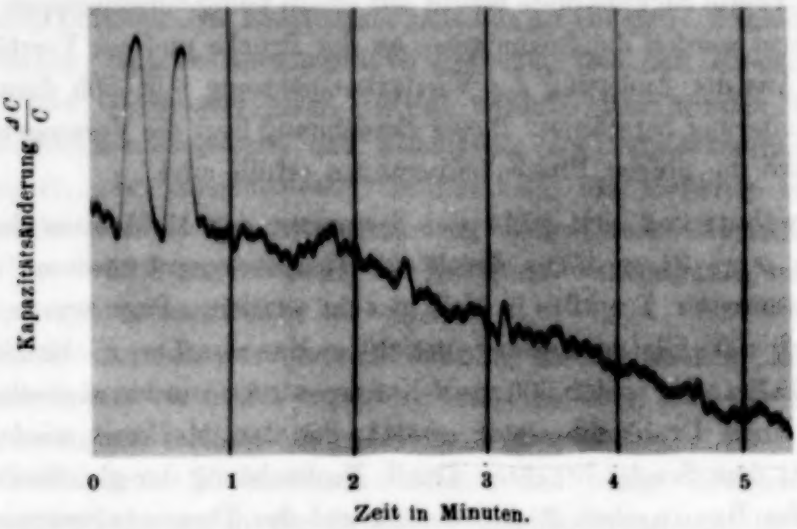


Fig. 3. Registrierung von Kapazitätsänderungen. Die beiden Zacken sind durch Änderungen von $\Delta C/C = 10^{-8}$ hervorgerufen.

Phasenbedingungen nicht ganz erfüllt. Die Abweichung liegt jedenfalls in diesem Sinne.

Zum Schluß bringen wir noch die Registrierung des Spiegelgalvanometerausschlages über mehrere Minuten. Die mit *a* bezeichneten Zacken sind durch Luftdruckänderung in dem Eichkondensator hervorgerufen. Sie entsprachen einer Kapazitätsänderung von $\Delta C/C = 10^{-8}$. Die praktisch brauchbare Empfindlichkeit der Apparatur hängt davon ab, in welcher Zeit Kapazitätsänderungen beobachtet werden sollen. Bei meinen Messungen wurde eine Kapazitätsänderung in $1^1/_2$ Minuten erwartet. Ich konnte dabei im Mittel für eine Meßgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ einstehen. Finden die Änderungen in kürzerer Zeit statt, z. B. in 10 Sekunden, wie bei periodischen Luftdruckänderungen, so läßt sich eine Empfindlichkeit von 10^{-9} erreichen.

Herrn Prof. Pohl danke ich herzlich für weitgehende Unterstützung dieser Arbeit.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1934.

Eine neue Methode zur Messung der Elektrostriktion von Gasen.

Von **Johannes Jaumann** in Brünn und **Viktor Stipa** in Breslau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1934.)

Die Gase werden einem elektrischen Wechselfeld (50 Hertz) ausgesetzt und die durch Elektrostriktion bedingten Gasdruckschwankungen mit einem Kompensationsmikrophon gemessen. Hierdurch wird der Einfluß von langsamen Temperaturänderungen und von Isolationsfehlern, welche die Genauigkeit der bisherigen Methoden mit statischen Feldern wesentlich begrenzen, vermieden. Die Meßwerte sind innerhalb 1% Genauigkeit reproduzierbar. Die höchsterreichbaren Gasdruckschwankungen und somit die Meßgenauigkeit wachsen mit der dritten Potenz des Druckes. Deshalb wurden auch hochkomprimierte Gase untersucht. Die aus der Elektrostriktion mit der Lippmann-Gansschen Formel berechneten DK.-Werte schließen sich an die durch Kapazitätsmessung erhaltenen Werte der Literatur gut an und bestätigen somit diese Formel für niedrige Drucke (1 bis 10 Atm.) und bis 75% der Durchbruchsfeldstärken für alle untersuchten Gase. Bei hohen Drucken (über 10 Atm.) zeigen die Gase O_2, N_2, besonders aber CO_2 und SO_2 mit wachsendem Druck einen stärkeren Anstieg der Elektrostriktion, als es der Zunahme der DK. entspricht. Dagegen verhalten sich die Gase H_2, He und Ar völlig normal.

Die Messung der Elektrostriktion von Gasen wurde in neuerer Zeit zwecks Bestimmung ihrer Dielektrizitätskonstanten (DK.) von zwei Autoren[1]) vorgenommen. Die Anregung hierfür gab das Interesse, welches die DK. der Gase für die Dipoltheorie und damit auch für die Ultrarotforschung gewonnen hatte, und der Gesichtspunkt, daß die gesuchte elektrische Suszeptibilität auf Grund der thermodynamischen Ableitung von Lippmann[2]) und Gans[3]) der Elektrostriktion unmittelbar proportional ist, während DK.-Bestimmungen sie nur als Differenzen aufeinander folgender Messungen liefern können. Beide Arbeiten bedienen sich der statischen Versuchsanordnung von Quincke[4]) und von Gans[3]), die sie weitgehend verbessert und so erst für quantitative Untersuchungen brauchbar gemacht haben. Der mit dem Versuchsgas gefüllte, exakt dimensionierte Kondensatorraum kommuniziert über ein Haarröhrchen mit einem Ausgleichsraum. Beim Anlegen einer Gleichspannung an den Kondensator strömt das Gas aus dem Ausgleichsraum in diesen. Die Volumenveränderung wird durch die Verschiebung von Rauchteilchen „als Manometersubstanz"

[1]) O. E. Frivold, Phys. ZS. **22**, 603, 1921; O. E. Frivold u. Odd Hassel, ebenda **24**, 82, 1923; W. Kliefoth, ZS. f. Phys. **39**, 402, 1926. — [2]) M. G. Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **24**, 145, 1881. — [3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **11**, 797, 1903. — [4]) G. Quincke, Wied. Ann. **10**, 529, 1880.

in der Verbindungskapillare gemessen. Der Vorgang verläuft im wesentlichen isotherm-isochor.

Die grundsätzliche experimentelle Schwierigkeit dieser statischen Messung beruht auf der Kleinheit des Effektes, der von dem Einfluß der unvermeidlichen Temperaturschwankungen überlagert wird. Um die Elektrostriktion von Luft unter Atmosphärendruck bei Anwendung der höchstmöglichen Feldstärken mit 1% Genauigkeit messen zu können, muß der Druck in jedem Volumenteil des ganzen Gefäßes während der *Dauer* der Messung auf den 10^{-9}-ten Teil einer Atmosphäre und somit die Temperatur auf rund 10^{-6} Celsiusgrade konstant bleiben. Dies ist einerseits mit Thermostaten nicht zu erreichen, andererseits kommt noch die Wärmeproduktion durch minimale Sprüherscheinungen und Isolationsfehler im Kondensator beim Anlegen der Spannung hinzu, welche eine große systematische Fehlerquelle darstellen kann, die ebenfalls mit der Messungsdauer wächst.

Die vorliegende Arbeit versucht, der erwähnten Schwierigkeit durch Anwendung eines elektrischen Wechselfeldes[1]) zu begegnen. Die periodischen Kontraktionen des Gases haben die doppelte Feldfrequenz, weil der Effekt dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Sie werden mit einem Kompensationsmikrophon, also auf akustischem Wege, gemessen. Ihre Größenordnung entspricht in dem obigen Beispiel etwa der Reizschwelle des Ohres bei 100 Hz. Der Gasdruckindikator ist auf die doppelte Feldfrequenz abgestimmt, so daß stetige Temperaturänderungen oder kurze zufällige Temperatursprünge durch Entladungsvorgänge im Kondensator keinen Einfluß haben. Die Messung kann nun auch bei sehr erhöhten Drucken erfolgen, denn langsame Druckänderungen durch kleine Undichtigkeiten sind hier unschädlich. Dadurch wächst die Durchschlagsspannung und damit die höchst zulässige Feldamplitude proportional dem Druck, ebenso auch die elektrische Suszeptibilität, also wird der Elektrostriktionseffekt und die Meßgenauigkeit mit der dritten Potenz des Druckes gesteigert. Sollten regelmäßige periodische Wärmeproduktionen durch Isolationsfehler oder stille Entladungen auftreten, so müßten sie wenigstens ungefähr zugleich mit dem Felde ihren Höchstwert erreichen. Die von ihnen verursachte Druckzunahme kann in einen linearen und einen periodischen Teil zerlegt werden. Das Mikrophon spricht nur auf den periodischen Teil an, er ist aber um eine Viertelperiode gegenüber den Elektrostriktionsdruckschwankungen verschoben, kann also von

[1]) J. Jaumann, Phys. ZS. **34**, 282, 1933.

diesen unterschieden werden. Derartige Erscheinungen wurden jedoch nicht beobachtet.

Es gelang vielmehr, nach dieser Methode mit 50 Hz bei Atmosphärendruck bis zu Feldern von 75% der Durchschlagsfeldstärke, mit 700 Hz sogar bis zu einigen 90% derselben störungsfrei und ohne Andeutung von Anomalien zu messen. Für Temperaturkonstanz brauchte überhaupt nicht gesorgt zu werden. Kliefoth gelangte bis zu 50% der Durchbruchsfeldstärke und hat hierbei in Luft und CO_2 schon starke Anomalien der Elektrostriktion beobachtet. Der Erfolg der Methode beruht gewissermaßen auf der Verkürzung der Messungsdauer, die mit einer halben Wechselstromperiode anzusetzen ist, und der automatischen Mittelbildung über viele Perioden. Hierdurch werden alle Störungen, die selbst oder deren Wahrscheinlichkeiten der Zeit proportional sind (Wärmeproduktion), in demselben Maße wie die Messungsdauer herabgesetzt.

Die Versuchsanordnung besteht aus einem Zylinderkondensator und dem mit breiter Öffnung anschließenden feldfreien Meßraum, der durch die Metallmembran eines Kondensatormikrophons abgeschlossen wird. Sie enthält also ein allseitig begrenztes Gasvolumen. Beim Anlegen des Wechselfeldes an den Kondensator treten in dem Meßraum periodische Druckschwankungen auf, welche das Mikrophon nachweist. Im Meßraum befindet sich in genau meßbarem Abstand von der Membran eine Netzelektrode, an welche eine zur Kondensatorspannung synchrone (kleine) Wechselspannung von solcher Größe und Phase angelegt wird, daß sich die Schwankungen beider Kräfte das Gleichgewicht halten, d. h. daß sich der schwankende Gasdruck und die elektrische Anziehungskraft des Wechselfeldes zu einer konstanten Kraft auf die Membran ergänzen. Die Ruhe der Membran wird mit einem empfindlichen Verstärker und einem Vibrationsgalvanometer festgestellt; die gesamte Gasdruckschwankung folgt dann direkt aus der Amplitude des Kompensationsfeldes:

$$\Delta p_0 = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}_k^2 \text{ dyn/cm}^2.$$

Sie ist der Hauptfeldamplitude $\mathfrak{E}_k$ im Zylinderkondensator zugeordnet. Es läßt sich zeigen, daß der kleine Einfluß der DK. des Füllgases auf die Zugkraft des Kompensationsfeldes sich gerade mit jenem des Elektristriktionseffektes des Gases im Kompensationsfeld aufhebt.

Der Elektrostriktionsvorgang in dieser Anordnung verläuft adiabatisch-isochor, wegen seines raschen Ablaufes, und weil die messende Membran vollkommen ruhig, das Volumen des eingeschlossenen Gases also konstant

bleibt. Die Beziehung zwischen der Druckverminderung im feldfreien Meßraum Δp_0, der Spannung am Kondensator und der DK. für *diesen* Prozeß soll in Anlehnung an die Deduktionen von Debye[1]) abgeleitet werden. Zu diesem Zweck betrachten wir ein abgeschlossenes Gasvolumen V, auf dessen bewegliche Oberfläche von außen der Druck P wirkt. Dieses Volumen enthalte einen Kondensator, jedoch so, daß die Oberfläche des Volumens feldfrei bleibt. M und Φ sind die Ladung und Spannung des Kondensators; dann ist nach dem ersten Hauptsatz:

$$\mathrm{d}\,(U - \Phi M) = \mathrm{d}'Q - M \cdot \mathrm{d}\Phi - P \cdot \mathrm{d}V.$$

$\mathrm{d}'Q$ hat hier nur die Bedeutung einer durch Wärmeleitung ausgetauschten Wärmemenge und verschwindet wegen der Adiabasie. Es wird vorausgesetzt, daß die durch den Kondensator geströmte Elektrizitätsmenge M tatsächlich durch die unabhängigen Variablen Φ, V, T bestimmt ist. Somit sind Ionisationsströme und dielektrische Hysteresis von der Betrachtung ausgeschlossen. Das gleiche gilt auch für chemische Reaktionen, deren Gleichgewicht nicht eindeutig mit den unabhängigen Variablen zusammenhängt. Dann gilt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \Phi}\right)_{VS} = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S},$$

wobei der Index S bloß die Adiabasie andeutet und keine Aussage über die Entropie enthält. Die bei Anlegen einer Spannung auftretende Verminderung des Druckes an der nunmehr starren Oberfläche im feldfreien Raum ist:

$$\Delta p_0 = \int_0^{\Phi} \left(\frac{\partial P}{\partial \Phi}\right)_{VS} \cdot \mathrm{d}\Phi = \int_0^{\Phi} \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S} \cdot \mathrm{d}\Phi.$$

Die Abhängigkeit der Ladung des eingeschlossenen Kondensators bei konstanter Spannung von dem Gefäßvolumen ist im wesentlichen durch die Dichteabhängigkeit der DK. ε bei konstanter Temperatur gegeben. Da der Vorgang nicht isotherm verläuft, hat auch die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte Einfluß:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S} = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi T} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\Phi V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\Phi S}.$$

Alle bisherigen Messungen stehen mit der Annahme genauer Proportionalität zwischen Ladung und Spannung in Einklang. Also darf man setzen:

$$M = \Phi \cdot C_0 \cdot \varepsilon, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S} = -\Phi \frac{C_0}{V} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)_T \cdot \varrho + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\varrho} T(k-1)\right],$$

[1]) P. Debye, Handb. d. Radiologie VI, S. 751, 1925.

wobei C_0 die Vakuumkapazität, ϱ die Gasdichte und k die Poissonsche Zahl ist. Nach zahlreichen experimentellen Untersuchungen ist $(\varepsilon - 1)$ der Gasdichte ϱ bis zu sehr hohen Drucken proportional:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} = \frac{\varepsilon - 1}{\varrho},$$

während

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} = \frac{\varepsilon - 1}{\varrho}\left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right)$$

der Ausdruck bei exakter Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Formel wäre. Die Clausius-Mosottische Formel gibt noch ein mit der Dichte quadratisch wachsendes kleines Zusatzglied $(\varepsilon - 1)^2/3$, welches bei den nachstehenden Messungen im äußersten Falle 1,7%, meistens weniger wie 0,5% beträgt. Das erste Glied in der eckigen Klammer hat also den Wert $(\varepsilon - 1)$ und liefert die Größe des Elektristriktionseffektes, wie sie Lippmann und Gans für isothermen Verlauf angegeben haben. Das zweite Glied des Klammerausdruckes hat nur bei Dipolgasen beträchtliche Werte. Setzt man die von der Debyeschen Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit voraus, so nimmt es den einfachen Wert $-(\varepsilon - \varepsilon_\infty) \cdot (k - 1)$ an, wobei ε_∞ die DK. bei Lichtfrequenzen oder sehr hohen Temperaturen ist. Bei den im folgenden untersuchten dipolfreien Gasen bleibt der Unterschied zwischen ε und ε_∞ innerhalb der Fehlergrenzen der elektrischen DK.-Bestimmung. Also gilt:

$$\Delta p_0 = -\frac{\Phi^2}{2} \cdot \frac{C_0}{V}(\varepsilon - 1).$$

Die Beziehung zwischen Elektrostriktionsdruck und elektrischer Suszeptibilität ist demnach durch den Energieinhalt des evakuierten Kondensators und das Gesamtvolumen des Gefäßes festgelegt.

Zur quantitativen Auswertung genügt also eine genaue experimentelle Bestimmung der Kapazität des Kondensators, sowie die Ermittlung des ganzen eingeschlossenen Gasvolumens. Hierdurch wird der konstruktive Aufbau sehr vereinfacht, da nirgends einfache geometrische Formen eingehalten werden müssen, wie es eine Berechnung des Feldes erfordern würde.

Wenn schon auf diese Weise die Gültigkeit der Lippmann-Gansschen Formel in entsprechender, elementarer Umrechnung auch für diesen neuen Versuchsfall erwiesen ist, so soll deren Gültigkeitsbereich auch noch durch eine anschauliche Betrachtung festgelegt werden, die an ein Resultat

der theoretischen Untersuchung von Gans[1]) anknüpft. Er fand, daß an den Orten inhomogenen elektrischen Feldes eine Volumenkraft auf das Gas ausgeübt wird:

$$\mathfrak{F} = \frac{\varkappa}{2} \operatorname{grad} \mathfrak{E}^2, \quad \varkappa = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi},$$

welche nach dem Ort des stärkeren Feldes hin wirkt. Der Striktionsvorgang beruht ganz allein auf dieser und besteht darin, daß das Gas aus dem feldfreien Raumteil in den felderfüllten Raum des Meßkondensators hineingedrückt wird, durch die Kräfte, welche an den Übergangsstellen auf das Gas wirken. Durch das Überströmen des Gases tritt nach der Zustandsgleichung eine Druckerhöhung im felderfüllten und eine Verminderung im feldfreien Raum ein, die so lange ansteigt, bis das entsprechende Druckgefälle grad p den elektrischen Volumenkräften das Gleichgewicht hält:

$$\operatorname{grad} p = -\frac{\varkappa}{2} \operatorname{grad} \mathfrak{E}^2.$$

Die Druckdifferenz zwischen feldfreiem und felderfülltem Raum:

$$\Delta p = -\frac{\varkappa}{2} \mathfrak{E}^2$$

ist also der primäre Vorgang. Sie ist ganz unabhängig von der thermodynamischen Führung des Prozesses. Die Volumenänderungen, die durch die Massenverschiebung auftreten, sind aber von der Art des Ausgleichsvorganges und der Zustandsgleichung abhängig.

Für gewöhnlich betrachtet man den isobaren Vorgang: im feldfreien Raum herrscht konstanter Druck, also nimmt der felderfüllte Raum durch die einströmende Gasmenge die volle Druckerhöhung Δp an. Durch diese Kompression tritt die der Druckerhöhung nach der jeweiligen Zustandsgleichung entsprechende Volumenverminderung (Elektrostriktion) und auch eine entsprechende Kompressionswärme (elektrokalorischer Effekt nach Debye) auf.

Ist das Gasvolumen abgeschlossen und steht der mit einem homogenen Feld erfüllte Raum nur mit einem sehr kleinen feldfreien in Verbindung, so vermag die minimale übertretende Gasmenge den Druck (also auch Volumen und Temperatur) im Kondensator nicht zu ändern, deshalb sinkt der Druck im feldfreien Raum um den vollen Betrag Δp. Die Tatsache, daß im felderfüllten Raum keine Druckänderung eintritt, läßt sich jedoch experimentell nicht leicht nachweisen, weil durch das Anschließen eines

[1]) R. Gans, l. c. S. 1.

Manometers stets vor dessen Membran ein feldfreier Raum geschaffen wird, der eine Druckverminderung aufweist. Anderenfalls wird die Membran stets den viel größeren elektrostatischen Kräften im Kondensator ausgesetzt sein, die etwa durch Vorversuche im Vakuum erst ermittelt werden müßten. Einfacher wäre das Fehlen des elektrokalorischen Effektes nachzuweisen.

Im allgemeinen Falle zweier kommunizierender Räume, des Kondensatorvolumens V_c und des feldfreien Raumes V_0 tritt durch den Übertritt des kleinen Gasvolumens ΔV in den Kondensator in beiden Räumen nachstehende Druckänderung ein:

$$\Delta p_c = + k \frac{\Delta V}{V_c} p, \quad \Delta p_0 = - k \frac{\Delta V}{V_0} p,$$

wobei k je nach der Führung des Prozesses den Wert c_p/c_v oder 1 hat. Das übergetretene Gasvolumen ist so groß, daß die Druckdifferenz der Räume

$$\Delta p_c - \Delta p_0 = \Delta p = \frac{\varkappa}{2} \mathfrak{E}^2$$

den elektrostatischen Kräften das Gleichgewicht hält. Hieraus folgt die allein meßbare Druckverminderung im feldfreien Raum mit $\Delta p_0 = \Delta p V_c/V$ unabhängig von k, also der Führung des Prozesses. V_c/V stellt die sogenannte Volumenkorrektion früherer Autoren dar. Diese Formel ist mit der thermodynamisch abgeleiteten identisch. Sie wurde allerdings unter der speziellen Annahme eines homogenen Feldes abgeleitet, welche dort entfällt:

$$\Delta p_0 = \frac{\varkappa}{2} \frac{\mathfrak{E}^2 V_c}{V} = (\varepsilon - 1) \frac{\frac{1}{2} \Phi^2 C_0}{V}.$$

Auch die Größe der primären Druckdifferenz Δp_0 läßt sich durch eine anschauliche Energiebetrachtung herleiten. In einen evakuierten geladenen Kugelkondensator strömt ein Gas langsam (und reversibel) ein. Nach der Füllung ist bei konstanter Ladung die Spannung, also auch die elektrische Energie, kleiner. Der äquivalente Energiebetrag trat als Arbeitsleistung der elektrischen Kräfte auf das Gas an der Eintrittsstelle in den felderfüllten Raum auf, woraus ohne weiteres die Volumenkraft mit dem Gansschen Wert folgt. Hätte man ein flüssiges Dielektrikum eingefüllt, so wäre die äquivalente Arbeit durch die Kräfte auf die Oberfläche der in das Feld eindringenden Flüssigkeit geleistet worden. Die Volumenkraft der Elektrostriktion ist also das Analogon zu den Oberflächenkräften auf begrenzte Dielektrika, oder besser gesagt, deren Ergänzung. Bei dehnbaren Nichtleitern, die im Grenzfall ohne Dichtegefälle in den

Kondensator eingefüllt werden können, muß als Ersatz der Oberflächenkraft die Volumenkraft auf das *homogene* Material auftreten.

Fig. 1 stellt den verwendeten Meßkondensator dar; er ist sehr massiv aus Eisen gebaut, mit Rücksicht auf die Verwendung hoher Gasdrucke, andererseits, um durch die elektrostatischen Kräfte keine Deformation zu erleiden und endlich, weil seine große Masse bei geeigneter Aufstellung einen guten Schutz des eingeschlossenen Mikrophons gegen Erschütterungen bietet. Der äußere Mantel des Gefäßes stellt die Außenelektrode des Zylinderkondensators dar und ist geerdet. Die Innenelektrode desselben besteht aus massivem Messing und wird von dem Durchführungsisolator getragen. Die Oberflächen sind vergoldet und poliert, ihr Abstand beträgt 2 bis 8 mm, meistens 4 mm. Der Isolationszustand wurde stets elektrostatisch geprüft. Schon geringe Spuren von Staub bedingen Sprühverluste. Bei den Messungen wurde nach dem Vorgang von Kliefoth die Oberfläche mit einer dünnen Schicht Zaponlack überzogen. Dann ist der Einfluß von Staub auf den Isolationszustand ganz wesentlich verringert. Kleine Sprühverluste machen sich übrigens bei der Wechselfeldmethode nicht bemerkbar, weil sie offenbar nicht regelmäßig bei jeder Periode des Wechselfeldes auftreten. Erst sehr grobe Isolationsfehler stören. Besonderes Augenmerk wurde der Ausbildung des aus poliertem Hartgummi bestehenden Durchführungsisolators zugewendet, da er hohe Drucke (bis 60 Atm.) und beträchtliche Spannungen (bis 30 kV eff.) auszuhalten hat. Er ist in den Eisendeckel des Kondensators eingeschliffen, ebenso die Durchführung

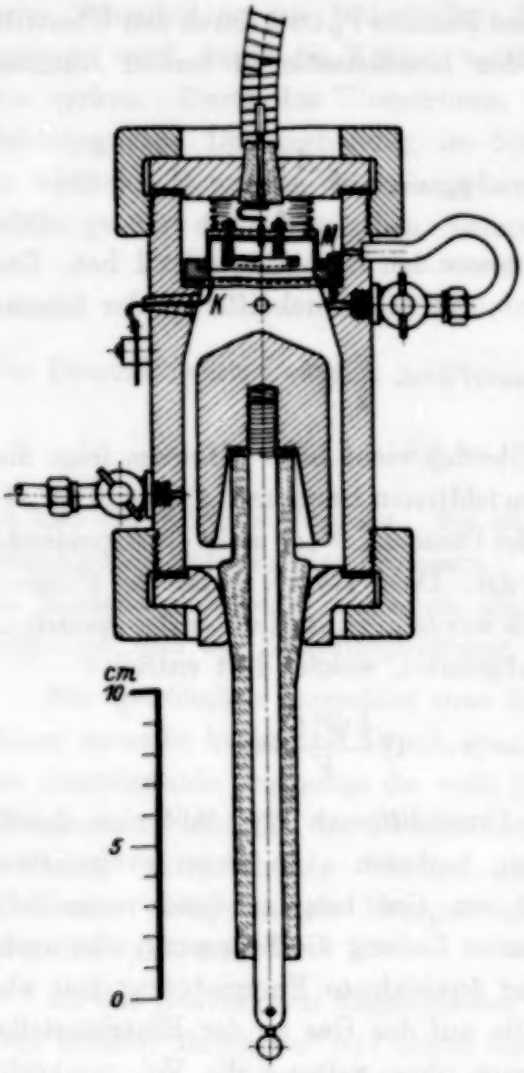


Fig. 1.

der Mikrophonzuleitung auf der gegenüberliegenden Seite. Beide Deckel sind durch Kautschukringe abgedichtet. Die Dimensionen des Kondensators sind klein gegen die akustische Wellenlänge der Elektrostriktionsfrequenz (100 Hz), damit die Druckverteilung als quasistationär angesehen werden darf. Das „tote Volumen" zwischen dem Meßraum und dem Kondensator, sowie beim Durchführungsisolator soll möglichst klein sein, da es die Empfindlichkeit vermindert.

Der feldfreie Meßraum, begrenzt durch die Mikrophonmembran und die Gitterelektrode K für das Kompensationsfeld, schließt unmittelbar mit großer Öffnung an den Kondensatorraum an. Die Wahrung des Abstandes zwischen Membran und Gitter und dessen Isolierung erfolgt durch dicht gekittete und verschraubte Metall- und Glimmerringe, die Abstandsmessung mit dem Zeißschen Tiefentaster. Die Korrektion wegen der Gittermaschen ist verschwindend klein, weil sehr feine Netze benutzt wurden. Die Mikrophonkapsel M liegt mit dem Rand ihrer metallisch leitenden Membran auf dem erwähnten Distanzring auf, wird durch eine Feder angepreßt und dadurch geerdet. Die Auflagefläche muß mit Hahnfett gedichtet werden. Von der fein justierbaren netzförmigen Kondensatorelektrode in der Kapsel führt eine möglichst kapazitätsarme, abgeschirmte Leitung zu dem Verstärker. Das Kondensatormikrophon arbeitet in Niederfrequenzschaltung in Verbindung mit einem fünfstufigen, abgeschirmten Verstärker und einem Nadelvibrationsgalvanometer als Ausgangsinstrument. Dieses, sowie eines der Kopplungsglieder des Verstärkers ist auf die doppelte Wechselfeldfrequenz abgestimmt. Dadurch lassen sich auch alle elektrischen Störungen durch die übrigen Teile der Anordnung leicht vermeiden, da sie die einfache Wechselfeldfrequenz besitzen. Die Rückwand der Mikrophonkapsel ist durchlocht, hinter ihr befindet sich ein Ausgleichsvolumen, welches als Gaspolster wirkt, und die Membran desto mehr versteift, je kleiner es ist. Es darf mit Rücksicht auf den Empfindlichkeitsverlust nicht zu klein sein. Das Ausgleichvolumen steht durch ein verschließbares Umlaufrohr mit dem Kondensatorraum in Verbindung, welches beim Füllen und Entleeren geöffnet sein muß. Da aber kleine Undichtigkeiten der Abschlußdeckel während der Messung eine starke Deformation der Membran bewirken können, bleibt der Umlaufkanal dauernd offen, wird jedoch durch einen dichten und langen Wattepfropfen für schnelle Gasströmungen gesperrt. Dessen Wirksamkeit wird durch eine kurze Kontrollmessung mit geschlossenem Hahn geprüft. Als Mikrophonmembranen wurden dünne, stark gespannte Kautschuk- und Zellophanblätter verwendet. Die letzteren wurden durch Kathoden-

zerstäubung vergoldet[1]), doch ist dieser Belag auf Kautschuk nicht sehr haltbar. Statt seiner wurde auch durchscheinende Goldfolie aufgeklebt. Diese läßt sich vollkommen faltenfrei aufkleben, wenn man sie vorher auf Wasser legt, wo sie durch die Oberflächenspannung glatt gestreckt schwimmt.

Die Schaltung ist in Fig. 2 dargestellt. Die Wechselspannung wird einem Drehstromgenerator (50 Hz) entnommen und mit dessen Erregung reguliert. Die Hochspannung liefert ein Röntgentransformator (150/60000 Volt), sie wird gelegentlich mittels elektrostatischer Voltmeter, meistens aus der Primärspannung durch Multiplikation mit dem ermittelten Übersetzungsverhältnis bestimmt, da der Transformator ja leer läuft. Die Spannung für das Kompensationsgitter muß um $^1/_4$ Periode gegen die Hochspannung verschoben sein. Elektrostriktion wie auch das Kompensationsfeld bewirken eine Durchbiegung der Membran nach dem Kondensator. Wenn sich die Schwankungen beider Kräfte aufheben, d. h. die Kräfte sich zu einem konstanten Wert ergänzen sollen, so muß mit dem Höchstwert des Hauptfeldes ein Nullwert des Kompensationsfeldes zusammenfallen und umgekehrt (vgl. Fig. 3). Als Phasenschieber dient eine Brückenschaltung aus zwei Regulierwiderständen und Kondensatoren. Die eine Diagonale liegt über einen Isoliertransformator an der Generatorspannung, die mit dem Hauptfeld in Phase ist. Dann tritt an der anderen Diagonale bei geeigneter Einstellung der Widerstände eine gleich große, jedoch um $^1/_4$ Periode verschobene Spannung auf. Von dieser wird mittels eines hochohmigen Flüssigkeitspotentiometers die Kompensationsspannung abgezweigt und dem Gitter zugeführt. Sie wird direkt mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen (10 bis 500 Volt). Dieser Phasenschieber

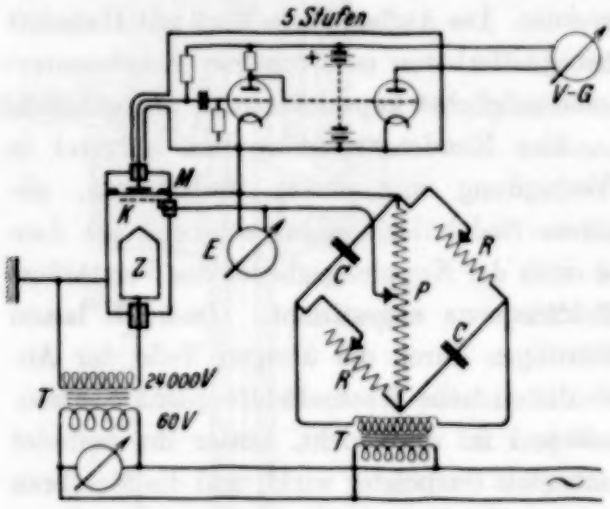


Fig. 2.

[1]) Herrn Prof. Dr. L. Bergmann danken wir für die freundliche Unterstützung der Arbeit.

gibt die Möglichkeit, durch gleichzeitiges Ändern der mechanisch gekoppelten Widerstände die Phase der abgenommenen Wechselspannung kontinuierlich zu regeln, ohne daß sich deren Größe merklich ändert. Kompensiert wird durch abwechselndes Regulieren des Phasenschiebers und des Potentiometers, so lange, bis der Ausschlag des Vibrationsgalvanometers verschwindet. Die Phase bleibt dann für alle weiteren Messungen richtig.

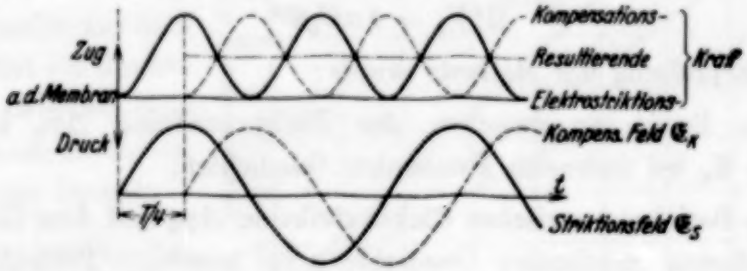


Fig. 3.

Die Gase wurden in handelsüblicher Reinheit aus Stahlflaschen entnommen. Untersucht wurde He, Ar, H_2, O_2, N_2, CO_2 und SO_2. Nur das Helium war einer besonderen Reinigung unterzogen worden. Die Gase wurden durch ein mit P_2O_5 dicht erfülltes Rohr und durch Wattepfropfen geleitet und, falls erforderlich, mit flüssiger Luft ausgefroren, jedoch vor dem Einfüllen wieder angewärmt. Das Ausfrieren ergab keine Veränderung, die Gase waren also trocken. Das Meßgefäß wurde vielmals mit dem trockenen Gas bis etwa 20 Atm. langsam gefüllt und beinahe bis auf Atmosphärendruck entleert. Durch diese Art der Spülung werden auch die Luftreste mit hoher Vollkommenheit entfernt. Vorheriges Evakuieren ist überflüssig und wurde nur bei He und Ar angewandt, wo mit dem Spülgas gespart werden mußte. Die Druckmessung erfolgte mit technischen Metallmanometern (Bourdon-M.), die im Verlauf der Messungen mehrmals überprüft wurden. Elastische Nachwirkungen lassen sich bei diesen Instrumenten nicht ganz vermeiden. Das Manometer stand über einen „schalldichten" Wattepfropfen (siehe S. 698) mit dem Kondensatorraum in dauernder Verbindung, konnte aber durch einen Hahn abgetrennt werden.

Das Ziel der Untersuchung waren nicht genaue Absolutwerte der DK., sondern die Prüfung der Methode hinsichtlich der Reproduzierbarkeit ihrer Resultate. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, deren Schwankungen die Dichtebestimmung um höchstens $\pm$ 1,5% unsicher macht.

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse dient die Beziehung:

$$2\,E_k^2/d^2\ \text{Volt}^2/\text{cm}^2 = 8\pi \cdot 9 \cdot 10^4\,\Delta p_0\ \text{dyn}/\text{cm}^2 = (\varepsilon - 1)\,\mathfrak{E}_s^2\,V_c/V\ \text{Volt}^2/\text{cm}^2,$$

wobei E_k der Effektivwert der sinusförmigen Kompensationsspannung zwischen Membran und Netz, d deren Abstand (etwa 1 bis 3 mm), $\mathfrak{E}_s$ die Feldamplitude im Kondensator und die übrigen Größen wie oben (S. 688 und 691) bezeichnet sind. Definitionsgemäß ist:

$$\mathfrak{E}_s^2\,V_c = 4\pi C_0 \Phi^2.$$

Zur Erprobung der Methode wurde:

1. die Beziehung zwischen der Elektrostriktion Δp_0 und Feldamplitude $\mathfrak{E}_s$ bei mehreren konstanten Gasdichten,

2. die Beziehung zwischen Elektrostriktion Δp_0 und dem Gasdruck P bzw. der daraus errechneten Gasdichte ϱ für konstante Feldstärke in geschlossenen Meßreihen ermittelt,

3. der Absolutwert von $\varepsilon - 1$ aus der Neigung dieser Kurve abgeleitet.

Die Feldabhängigkeit der Elektrostriktion soll (nach obger Gleichung) durch eine Proportionalität zwischen E_k und $\mathfrak{E}_s$ darstellbar sein.

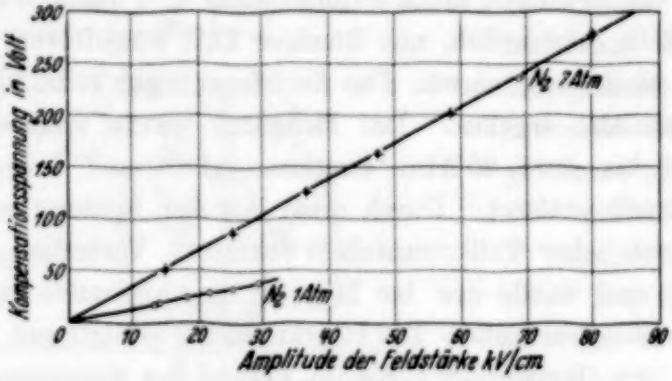


Fig. 4.

Dies wird in den Fig. 4, 5, 6 gezeigt. Zunächst sieht man den Grad der Reproduzierbarkeit der Elektrostriktionsmessungen, da die mit Ringen und Kreuzen bezeichneten Messungen verschiedenen Meßreihen angehören. Abweichungen von der durchgezogenen Geraden sind nicht zu erkennen, sie bleiben jedenfalls bis zu den höchsten Feldstärken (90 kV/cm) vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen. Bemerkenswert ist die Kurve für N_2 bei Atmosphärendruck, die bis 75% der Durchbruchsfeldstärke ohne Andeutung irgendeiner Abweichung fortgeführt werden konnte. Dies steht im Gegensatz zu dem Resultat von Kliefoth, der schon bei 50%

der Durchbruchsfeldstärke starke anomale Erhöhungen der Elektrostriktion über den anfangs normalen Verlauf fand. Durch die genaue Erfüllung der quadratischen Feldabhängigkeit der Elektrostriktionsamplituden ist dieselbe auch für die Momentanwerte sichergestellt, eine für die Anwendung der Wechselfeldmethode wichtige Voraussetzung, da ohne dieselbe aus dem Versuch nicht die direkte Beziehung zwischen Feld und Elektrostriktion erkannt werden könnte.

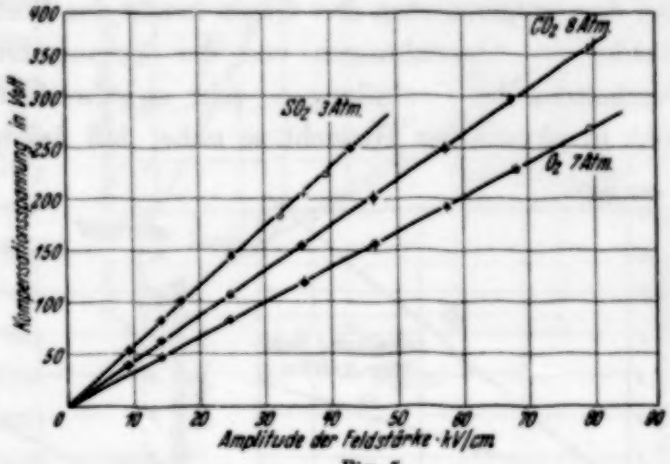


Fig. 5.

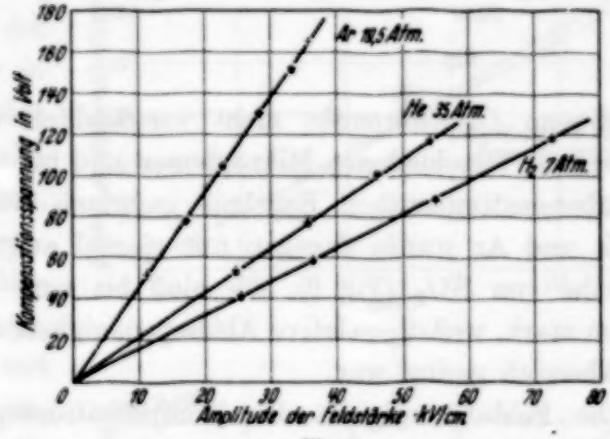


Fig. 6.

Die Dichteabhängigkeit der Elektrostriktion bei konstanter Feldamplitude soll durch eine Proportionalität zwischen E_k^2 und ϱ darstellbar sein, solange $\partial\varepsilon/\partial\varrho = (\varepsilon-1)/\varrho$ = konst. ist. Das Ergebnis zeigen die Fig. 7 bis 11. Als Abszisse ist die Dichte ϱ aufgetragen; als Einheit dient die Dichte bei Atmosphärendruck und der jeweiligen Versuchstemperatur. Die Berechnung erfolgt mittels der van der Waalsschen Gleichung[1]) aus dem unmittelbar abgelesenen Druck. Bei H_2, He und Ar liegen die Meßwerte tatsächlich auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht. Deren Neigung entspricht dem theoretisch erwarteten Wert sehr gut, wie weiter unten ausgeführt wird. Hingegen ist bei N_2, O_2, besonders bei CO_2 und SO_2 mit wachsendem

[1]) Zur Berechnung der Gasdichte aus dem Druck wurden vergleichsweise auch die unmittelbaren Messungen der Abweichung vom Boyleschen Gesetz herangezogen, und zwar für CO_2 die Messungen von Amagat und für die übrigen Gase die Arbeit von L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **23**, 77, 1924. Bei CO_2 hat die Temperatur *über* 30 Atm. einen so großen Einfluß auf die Umrechnung, daß dieselbe dort unsicher ist.

Druck eine Abweichung[1]) im Sinne eines zu großen Effektes vorhanden; trotzdem geht die Anfangstangente der Kurve durch den Ursprung und hat die erwartete Neigung (siehe S. 701). Die zusätzliche Kontraktion wächst etwa quadratisch mit der Dichte. Die Abwesenheit der Abweichungen bei den erstgenannten drei Gasen macht das Vorhandensein systematischer Fehler — Abweichungen von der Voraussetzung des quasistationären Verhaltens der Gasfüllung — sehr unwahrscheinlich. Ar und C_2 stehen sich in akustischer Hinsicht so nahe, daß das unterschiedliche Verhalten

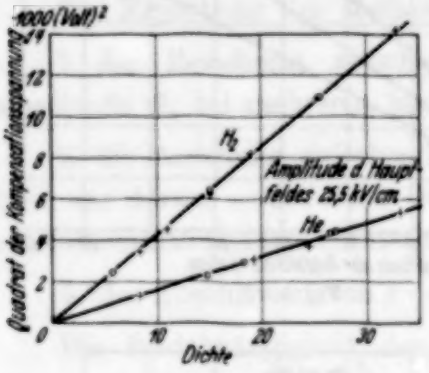


Fig. 7.

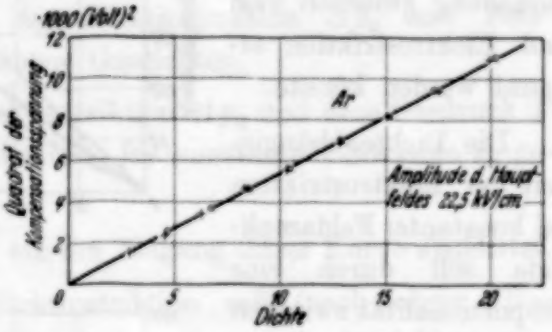


Fig. 8.

aus diesem Gesichtspunkt nicht verständlich wäre. Diese Messungen wurden mit verschiedenen Mikrophonen und bei verschiedenen Feldstärken mit übereinstimmendem Ergebnis mehrfach wiederholt. Die Meßreihe an He und Ar wurde dagegen nur einmal ausgeführt. Die Punkte der Meßreihe von SO_2 (Fig. 9), die bloß bis zum Sättigungsdruck reichen, streuen stark, weil die relative Ablesegenauigkeit des Manometers in diesem Druckbereich gering war.

Die Feldabhängigkeit der Kompensationsspannung bei konstantem Druck verläuft auch bei jenen Gasen und Drucken, bei denen bereits eine anomale zusätzliche Kontraktion stattfindet, vollkommen geradlinig durch den Ursprung, d. h. der Gesamteffekt wächst genau quadratisch mit dem Feld. Da dies auch für die normale Elektrostriktion gilt, wächst auch die Differenz beider, die zusätzliche Kontraktion quadratisch mit der Feldstärke. Die Genauigkeit dieser Feststellung ist natürlich im Verhältnis des anomalen zum normalen Effekt kleiner.

---

[1]) Bei CO_2 von 20 Atm. ist die relative Abweichung etwa ebenso groß wie die relative Abweichung der Gasdichte von realem und idealem Gas gleichen Druckes. Bei O_2 und N_2 ist sie erheblich größer. Es ist daher ausgeschlossen, die Abweichung des Elektrostriktionseffektes auf Unsicherheiten der Umrechnung von Gasdruck auf Gasdichte zurückzuführen; das gleiche gilt für CO_2 unter 30 Atm.

Um zu entscheiden, ob es sich um einen Oberflächeneffekt, etwa feldabhängige Adsorption an den Elektroden handelt, wurde das Verhältnis von Kondensatoroberfläche und Volumen variiert. Durch Austausch der Innenelektroden wurden Elektrodenabstände von 2, 4 und 8 mm hergestellt und jedesmal die Druckabhängigkeit bei CO_2 untersucht. Der Kurvenverlauf war in allen drei Fällen derselbe, das Verhältnis der zusätzlichen zur normalen Elektrostriktion das gleiche. Demnach handelt es sich um einen Volumeneffekt. Ein Adsorptionsvorgang an der Oberfläche könnte aber in dem Maße, als er träge ist, bei der Wechselfeldmethode unmerklich bleiben, trotzdem aber bei den statischen Versuchen von Kliefoth in Erscheinung getreten sein und dort die mit wachsender Feldstärke unverhältnismäßig steigende Kontraktion durch feldabhängige Adsorption bewirkt haben.

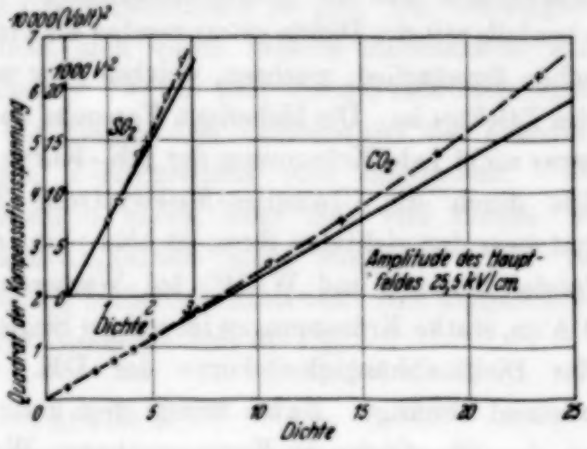


Fig. 9.

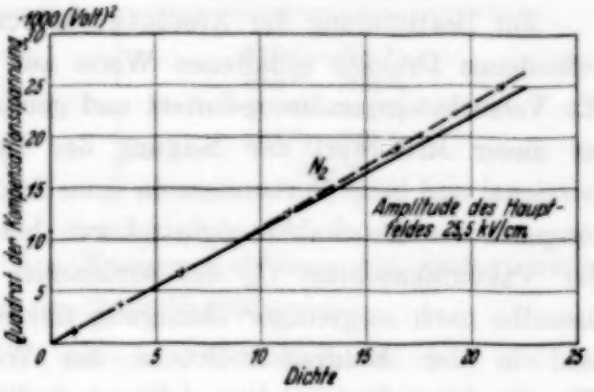


Fig. 10.

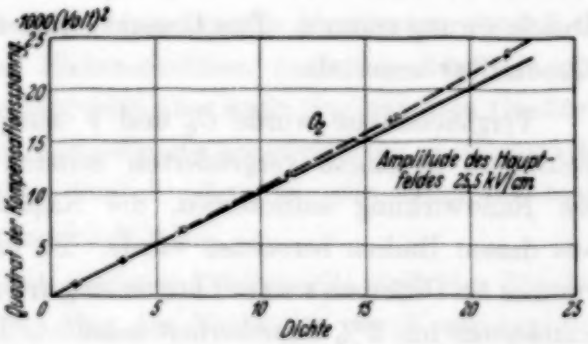


Fig. 11.

Bei der Reihe N_2, O_2, CO_2 und SO_2 wächst die Anomalie etwa in dem Maße, als die van der Waalsschen Konstanten zunehmen und man könnte an deren Beeinflussung durch das Feld denken. Diese Reihe wird aber von Argon unterbrochen, welches dem Sauerstoff hinsichtlich der van der Waalsschen Konstanten nahesteht.

Nach der thermodynamischen Ableitung würde bei Erfüllung der auf S. 688 genannten Voraussetzungen aus dieser Anomalie ein Rückschluß auf die Dichteabhängigkeit der DK. folgen. $(\varepsilon - 1)$ muß ebenfalls mit der Dichte etwas rascher als proportional, nach einem quadratischen Zusatzglied, wachsen, welches aber relativ nur halb so groß wie das des Effektes ist. Die bisherigen Versuche an den genannten Gasen schließen zwar nicht jede Krümmung der DK.-Kurve aus, legen sie aber kaum nahe. Die durch die Clausius-Mosottische Theorie geforderte Krümmung hat zwar den richtigen Sinn, ist aber mehr als zehnmal zu klein. Hingegen fanden Zahn[1]) und Wolf[2]) bei Wasserdampf schon bei Drucken unter 1 Atm. starke Krümmungen im obigen Sinne, ja geradezu Knicke im Verlauf der Dichteabhängigkeitskurve der DK., deren Lage vom Elektrodenabstand abhängt. Zahn bringt dies zwar mit Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche in Zusammenhang, Wolf findet aber, daß dem der Verlauf der Kurven widerspricht.

Zur Bestimmung der Absolutwerte von $(\varepsilon - 1)$ werden die bei verschiedenen Drucken erhaltenen Werte auf den Normaldruck 1 Atm. und die Versuchstemperatur reduziert und gemittelt. Geometrisch gesprochen ist dieser Mittelwert der Neigung der Druckabhängigkeitsgeraden proportional und beim Vorhandensein einer Anomalie wurde jene der Anfangstangente der Druckabhängigkeitskurve herangezogen. Zur Bestimmung der Vakuumkapazität C_0 des wirksamen Kondensatorvolumens wurde dasselbe nach sorgfältiger Reinigung mit einem Normalelektrolyt gefüllt und in der Kohlrausch-Brücke die Widerstandskapazität gemessen. Hieraus folgt die gesuchte elektrostatische Kapazität[3]). Nach keinem anderen Verfahren kann man die Kapazität des Gasraumes und der isolierten Durchführung trennen. Das Gesamtvolumen V wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt.

Vergleichsweise wurde C_0 und V auch graphisch durch Entwurf des Feldbildes in einem vergrößerten Schema bestimmt, wobei diesem nur die Randwirkung entnommen, die Kapazität des Zylinderraumes aber aus dessen Radien berechnet wurde. Da hier die Dicke des Kondensatorraumes als Differenz zweier Längen eingeht, ist diese Kapazitätsbestimmung mindestens mit 2% Unsicherheit behaftet. Die auf diesem Wege ermittelten Werte von $\varepsilon - 1$ sind im Verhältnis 1/1,04 kleiner wie die ersten.

---

[1]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 329, 1926. — [2]) K. Wolf, Ann. d. Phys. (4) **83**, 884, 1927. — [3]) F. Kohlrausch, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 151, 1906.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte der DK. im Vergleich mit den äußersten Werten der Literatur, die auf dem Wege der Kapazitätsmessung erhalten wurden. Die Übereinstimmung ist gut. Die Genauigkeit der Absolutwertbestimmung ließe sich durch bessere mechanische Ausführung des Apparates und bessere Druck- und Temperaturbestimmung erheblich steigern. Die aus der geschätzten Unsicherheit der einzelnen Bestimmungsstücke abgeleiteten Fehlergrenzen sind angegeben. Die relativen Elektrostriktionsmessungen haben aber eine viel höhere Genauigkeit, da hier die Apparatkonstanten nicht eingehen. Die Reproduzierbarkeit ein und derselben mehrmals hintereinander ausgeführten Kompensationseinstellung bleibt innerhalb von $\pm 1\%$.

Tabelle 1.

Gas	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$ beobachtet	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$ nach Literaturangaben
CO_2 . . .	973 $\pm 2\%$	946[1])—989[2])
N_2	614 ± 2	555[3])—606[2])
O_2	555 ± 2	507[3])—547[2])
H_2	275 ± 3	263[3])—282[2])
Ar	574 ± 2	560[4])
He . . .	93 ± 3	74[5])

Im nachstehenden folgt eine Zusammenstellung von systematischen Fehlerquellen und Maßnahmen zu ihrer Verhütung.

Eine geringe Undichtigkeit zwischen dem Meßraum vor, und dem Ausgleichsraum hinter der Membran, hat bei Atmosphärendruck zwar keinen Einfluß auf das Ergebnis, bewirkt aber bei höheren Dichten eine mit dem Gasdruck wachsende Verkleinerung des Resultates, so daß die Druckabhängigkeitskurven der Elektrostriktion nach der Abszissenachse gekrümmt erscheinen. Gleichzeitig tritt aber auch eine mit dem Gasdruck wachsende Phasenverschiebung auf, die ein empfindliches Kriterium für das Vorhandensein dieses Fehlers darstellt, denn sie tritt schon auf, bevor die Fälschung des Resultates merklich wird.

Die folgende Erklärung einer weiteren Fehlerquelle stellt das Ergebnis einer theoretischen Betrachtung über das Verhalten von Kompensationsmikrophonen in hochkomprimierten Gasen dar[6]), welches hier ohne Be-

[1]) L. Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, 403, 1875. — [2]) H. Rohmann, Diss. Straßburg 1910. — [3]) E. C. Fritts, Phys. Rev. (2) **23**, 345, 1924. — [4]) Aus dem Brechungsexponenten berechnet. — [5]) E. Hochheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 446, 1908. — [6]) Demnächst erscheinende Abhandlung von J. Jaumann.

gründung mitgeteilt werden soll, das aber durch zahlreiche diesbezügliche Versuchsreihen mit den verschiedensten Mikrophonmembranen, zum Teil quantitativ, bestätigt wurde. Zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse genügte es, die Elastizität der Gase zu betrachten und ihre Masse zu vernachlässigen. D. h. der Verlauf der Gasbewegungen kann quasistationär angenommen werden, während die Membranbewegung dynamisch behandelt wird. Diese Einschränkung läßt sich mit der gegen die Gefäßabmessungen sehr großen Schallwellenlänge bei der Versuchsfrequenz (100 Hz) begründen, da die Ausbildung von Resonatorräumen Helmholtzscher Art, deren Eigenwellenlänge groß gegen ihre Abmessungen sind, bei der Konstruktion sorgfältig vermieden wurde. Die Berechtigung dieser Annahme ergab ein vergleichender Versuch mit 50 und 700 Hz. Selbst bei dieser viel höheren Frequenz erhielt man noch ein übereinstimmendes Resultat.

Nach dieser Betrachtung entsteht durch das in dem Ausgleichsraum hinter der Membran abgeschlossene Gasvolumen ein Fehler, wenn die Membran „relativ schlaff" ist, d. h. wenn ihre Richtkraft kleiner wie die des Gaspolsters wird. Dann genügen ganz geringe Unterschiede in der Verteilung des Elektrostriktionsdruckes und der Kompensationskräfte um die Membran zu beträchtlichen *Partial*schwingungen zu veranlassen. Während der Elektrostriktionsdruck bei Annahme quasistationärer Gasschwingungen gleichmäßig über die Membran verteilt ist, streut das Kompensationsfeld vom Netz zum Distanzring, wodurch es am äußersten Rand der Membran etwas schwächer ist. Es muß vorausgeschickt werden, daß die verwendeten Membranen an sich so straff sind, daß ihre Eigenfrequenzen weit über der Versuchsfrequenz liegen, und die sich deshalb bei Atmosphärendruck vollkommen quasistationär bewegen. Solange sie dies tun, verhalten sie sich mehr oder weniger wie ein starrer Kolben, an dem sich die Mittelwerte[1]) beider Kraftverteilungen, unabhängig von der Gleichförmigkeit das Gleichgewicht halten. Diese Vorstellung liegt auch dem Prinzip des Kompensationsmikrophons zugrunde. Eventuelle Ungleichförmigkeiten beeinflussen das Resultat nur soweit, als sich der tatsächliche Mittelwert von dem berechneten konstanten Idealwert unterscheidet, was leicht mit hinreichender Genauigkeit zu vermeiden ist.

Die Steifheit des Gaspolsters steigt proportional mit dem Druck und bewirkt dadurch zunächst eine beträchtliche Verminderung der Mikrophonempfindlichkeit mit wachsendem Druck, die stets beobachtet wurde. Aus ihr gewinnt man ein verläßliches Urteil über das Verhältnis der Richt-

[1]) Bei der Membran etwa die Koeffizienten erster Ordnung in der Entwicklung nach Besselschen Funktionen.

kräfte, und kann feststellen, ob die Membran im Sinne der Theorie als „relativ schlaff" zu bezeichnen ist.

Die Richtkraft des Gaspolsters und die Empfindlichkeitsabnahme betrifft aber nur die *Grund*schwingung, welche mit Volumenänderungen des Ausgleichsraumes verbunden ist. Für die Oberschwingungen der Membran übt das Gaspolster keine Richtkraft aus, weil sie das abgeschlossene Volumen nicht oder wenig variieren. Die Empfindlichkeit für die Erregung zu Partialschwingungen sinkt also nicht. Aber noch mehr: Das Vorhandensein der Grundschwingung allein zieht bei Anwesenheit eines steifen Gaspolsters schon zwangsläufig Oberschwingungen nach sich. Die durch die Grundschwingung im Ausgleichsraum erregten Druckschwankungen sind gleichmäßig über die Membran verteilt. Eine derartige Störungsfunktion regt aber auch die Oberwellen an; Grund und Oberschwingungen sind hier durch das Gaspolster gekoppelt.

Die Partialschwingungen wirken nun auf die Kondensatorelektrode ebenso ein wie die eigentlichen Grundschwingungen, deren Verschwinden immer noch richtig das Gleichgewicht angeben würde. Beide Schwingungen heben sich in ihrer Wirkung auf, und es wird der Zustand der Kompensation vorgetäuscht, obwohl die Grundschwingung der Membran noch vorhanden ist, die Mittelwerte der Kräfte sich nicht das Gleichgewicht halten.

Das Vorhandensein der Grundschwingung bei diesem Zustand bewirkt nach dem Vorhergehenden allein schon Partialschwingungen. Die von der primär *auslösenden* Ungleichförmigkeit der Kraftverteilungen erregten Oberwellen können dagegen sogar verschwindend klein bleiben. Mit Resonanzerscheinungen hat aber dieser Schwingungsvorgang, der ja mit der Versuchsfrequenz von 100 Hz verläuft, nichts zu tun, da alle Eigenfrequenzen weit darüber liegen.

Der Fehler bewirkt stets eine Verkleinerung des Resultats, die mit dem Druck wächst und unter den vorliegenden Verhältnissen meist erst über 10 Atm. merklich wurde. Die Druckabhängigkeitskurven der Elektrostriktion erscheinen mehr oder weniger zur Abszissenachse gekrümmt, gleichzeitig tritt eine Phasenänderung auf. Der relative Fehler hängt bei gegebener Ungleichförmigkeit nur von dem Verhältnis der Richtkräfte der Membran und des Gaspolsters ab. Die relative Schlaffheit ist bei konstanter Membranspannung der dritten Potenz des Durchmessers und dem Gasdruck gerade, dem Ausgleichsvolumen jedoch verkehrt proportional. Deshalb wurde außer dem normalen Mikrophon von 40 mm Durchmesser auch eins von 25 mm verwandt, das natürlich viel weniger empfindlich ist.

Bei Anwendung von stark gespannten Zellophanmembranen (Grundschwingung 800 bis 1200 Hz) sind die Resultate auch bei den höchsten angewandten Drucken (50 Atm.) unabhängig von der Membranspannung und auch vom Membrandurchmesser. Die Phasenänderung verschwindet ebenfalls, wodurch die Abwesenheit des Fehlers sichergestellt ist. Die gleichzeitig beobachtete Empfindlichkeitsverminderung unter Druck gibt das Verhältnis der Richtkräfte an, so daß es bei jeder weiteren Membran genügt, festzustellen, ob der Empfindlichkeitsverlust das in dieser Weise ermittelte zulässige Maß nicht übersteigt.

Um jeden Einfluß der Fehlerquelle auf den Druckverlauf der Elektrostriktion auszuschließen, wurden möglichst rasch hintereinander mit derselben Membran die zwei zu vergleichenden Gase untersucht. Als Vergleichsgas diente Wasserstoff, der keine Anomalie im Druckverlauf hat. Um endlich die geringe Anomalie bei Stickstoff ganz sicher zu stellen, wurde er unmittelbar mit Argon verglichen, das ihm hinsichtlich der Dichte so nahe steht, daß auch die akustischen Verhältnisse in der Apparatur völlig gleich waren; trotzdem blieb bei letzterem die Anomalie aus.

Die obigen zwei Fehler traten nur bei hohen Drucken auf, der folgende ist dagegen vom Druck unabhängig. Er entsteht durch die Verwendung nichtsinusförmiger Wechselspannungen. Solange die Kompensationsspannung denselben zeitlichen Verlauf hat wie jene im Kondensator, kann kein Fehler eintreten, wenn man die abgelesenen Effektivwerte in derselben Weise benutzt wie bei Sinusspannung. Nun wird aber durch die Phasendrehvorrichtung die Kompensationsspannung verzerrt, indem die relative Phasenlage der Oberwellen gegen die Grundwelle geändert wird. Vollständige Kompensation ist jetzt nur möglich, weil man einen auf die doppelte Maschinenfrequenz abgestimmten Indikator benutzt. Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufes beider Kräfte werden die Spannungen in Fourier-Reihen zerlegt und diese quadriert. Kräfte doppelter Grundfrequenz werden zunächst von den Grundwellen $a_1^2/2$ des Kompensations- und des Elektrostriktionsfeldes hervorgerufen. Dazu aber kommen noch die beim Quadrieren der Fourier-Reihen gebildeten Kombinationsglieder, und zwar die Differenztöne zwischen der dritten und ersten, vierten und zweiten, fünften und dritten usw. Oberwelle mit den Amplituden $a_3 a_1/2$, $a_4 a_2/2$, $a_5 a_3/2$. Abgelesen kann hingegen nur der Effektivwert werden $\sqrt{1/2\,(a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \ldots)}$, der von den Oberwellen sehr viel weniger abhängt, dessen Quadrat jedenfalls aber kein Maß für die tatsächlich auftretenden Kräfte von doppelter Grundfrequenz

ist und daher falsche Resultate liefert. Der größte Teil dieses Fehlers wird durch den Differenzton zwischen der dritten Oberwelle und der Grundschwingung mit der Amplitude $a_1 a_3/2$ verursacht, der in der Oberwellenamplitude von erster Ordnung ist, während alle anderen Ausdrücke darin quadratisch sind.

Bei Verwendung einer Mittelfrequenzmaschine mit mangelhaft sinusförmigem Spannungsverlauf wurden Abweichungen des Absolutwertes bis zu 20% beobachtet, die verschwanden, sobald man zwischen die Maschine und die Apparatur eine Siebkette schaltete, welche die Oberwellen beseitigt.

Die Spannung des 50 Hz-Drehstromgenerators, mit dem alle Messungen ausgeführt wurden, war hingegen so sinusförmig, daß eine Siebung keinen Einfluß hatte. Es liegt im Wesen jedes Drehstromgenerators, daß die dritte Oberwelle in der Leerlaufspannung verschwindet. Die technischen eisengeschlossenen Transformatoren der Anordnung können die Spannungskurve nicht verzerren, es sei denn, daß man sie im Eisen sehr überlastet.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer danken wir für sein Interesse und die Förderung, die er der Arbeit durch seinen Rat und die Bereitstellung der Mittel zuteil werden ließ.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1934.

Die Transportphänomene in einem ionisierten Gas.

Von **R. C. Majumdar**[1]) in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1934.)

Das Problem der Transportphänomene in einem Maxwellschen Gas ist schon von Chapman[2]) und Enskog[3]) sehr ausführlich behandelt worden. Kürzlich hat Kothari[4]) dieses Problem auf das Fermi-Dirac-Gas erweitert. Alle diese Arbeiten beruhen mehr oder weniger auf klassischen Methoden und sind nicht ganz einwandfrei. Ohne bei Erörterung dieser Arbeiten auf Einzelheiten einzugehen, wird in der vorliegenden Arbeit dieses Problem quantenmechanisch nach Verfahren[5]), die sehr eng an die Arbeiten über Metallphysik anschließen, untersucht. In dem ersten Abschnitt wird die allgemeine Methode zur Behandlung eines solchen Problems entwickelt; in dem zweiten werden die Formeln für die Transportphänomene im einzelnen aufgestellt. Der letzte Abschnitt bringt die Anwendung dieser Formeln auf die Astrophysik.

I. Im allgemeinen nehmen wir an, daß das Gas aus freien Elektronen und Ionen, im bestimmten ionisierten Zustand, besteht. Die Elektronen, die je nach den Umständen entartet oder nicht entartet sein können, werden durch ebene Wellen mit der Wellenzahl $\vec{k}$ dargestellt, während die Ionen, die im nicht entarteten Zustande sind, die Wellenzahl $\vec{l}$ haben. Dabei sollen alle relativistischen Effekte vernachlässigt werden. Außer der ungeordneten Bewegung der Elektronen und Ionen soll eine Strömung des Gases mit der Wellenzahl $\vec{k^0}$ (nur in formaler Weise eingeführt) existieren. Ein solches Gas verhält sich bekanntlich wie eine Flüssigkeit, auf die sich die Gleichungen der Hydrodynamik anwenden lassen

$$\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} + \frac{h}{m}\sum_{\mu}\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\varrho\, k_\mu^0) = 0 \quad \text{(Kontinuitätsgleichung).} \tag{1}$$

$$\varrho\left[\frac{h}{m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{h^2}{m^2}\sum_{\mu} k_\mu^0 \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right] k_\nu^0 = \varrho\, X_\nu - \sum_{\mu}\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial x_\mu} \quad \text{(Bewegungsgleichung).} \tag{2}$$

---

[1]) Sir Rash Behari Ghose Travelling Fellow of Calcutta University. — [2]) S. Chapman, Phil. Trans. (A) **216**, 279, 1915; (A) **217**, 115, 1916; (A) **217**, 189, 1917; Monthly Notices **82**, 292, 1922; **89**, 55, 1929; J. H. Jeans, The dynamical theory of Gases, besonders Chapter VIII, Fourth Edition, 1925. — [3]) D. Enskog, Inaug.-Dissertation, Upsala 1917. — [4]) D. S. Kothari, Phil. Mag. **13**, 361, 1932; Monthly Notices **93**, 61, 1932; E. A. Uehling u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **43**, 552, 1933. — [5]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928; R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; siehe besonders L. Nordheim, ebenda **9**, 607, 1931.

Die Summation von μ, ν läuft stets von 1 bis 3. Ferner bedeuten

$$\left.\begin{aligned} \vec{k^0} &= \frac{m\vec{v^0}}{h}; \quad \vec{v^0} = \text{Geschwindigkeit der Strömung,} \\ \vec{k} &= \frac{m\vec{v}}{h}; \quad \vec{v} = \text{Geschwindigkeit der Elektronenbewegung} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und der Drucktensor

$$P_{\mu\nu} = \varrho \frac{h^2}{m^2} \overline{K_\mu K_\nu}, \quad \vec{K} = \vec{k} - \vec{k^0}. \tag{4}$$

An dieser Stelle müssen wir über die Ursache der freien Elektronen in einem solchen Gas sprechen. Bekanntlich kann in einem Metallkristall jedes Elektron als „frei" angesehen werden, weil dort wegen der regelmäßigen Anordnung der Ionen jedes Elektron, gebunden oder frei, durch den ganzen Metallraum laufen kann. Aber hier ist die Sachlage ganz anders. Wegen der unregelmäßigen Anordnung der Ionen dürfen nicht alle Elektronen als frei betrachtet werden. Die freien Elektronen sind entweder durch die Temperatur oder durch die Druckionisation entstanden, die Ionisationsgrade sind demnach zu bestimmen; nämlich im ersten Falle, wenn die Elektronen nicht entartet sind, durch die Sahasche Gleichung, und im zweiten, wenn die Elektronen entartet sind, etwa durch die von uns[1]) schon vorgeschlagene Methode. Die Temperatur hat im letzten Falle nur insofern Einfluß, daß sie bestimmt, ob das System entartet ist oder nicht.

Die Verteilungsfunktion für die Elektronen, wenn kein äußeres Feld existiert, ist gegeben durch

$$f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{U/kT} + 1}, \tag{5}$$

wo

$$U = \frac{h^2}{2m} \sum_\mu (k_\mu - k_\mu^0)^2 \tag{6}$$

ist, und gleich der kinetischen Energie

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} \sum_\mu k_\mu^2 \tag{7}$$

des Elektrons, wenn keine Strömung vorhanden ist.

---

[1]) D. S. Kothari u. R. C. Majumdar, Astr. Nachr. **244**, 65, 1931; K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, 701, 1927; H. Margenau, Phys. ZS. **31**, 540, 1930.

Unter dem Einfluß eines äußeren Feldes läßt sich die verallgemeinerte Boltzmannsche Gleichung[1]) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{e}{h}\sum_{\mu} X_\mu \frac{\partial f}{\partial k_\mu} + \frac{h}{m}\sum_{\mu} k_\mu \frac{\partial f}{\partial x_\mu} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}}$$

$$= \iint [\omega(\vec{k}'\vec{k}\,\vec{l}'\vec{l})\, f'(1-f) f_l (1-f_l)$$

$$- \omega(\vec{k}\vec{k}'\vec{l}\vec{l}')\, f(1-f') f_l (1-f_l')]\, \mathrm{d}\Phi_{k'}\, \mathrm{d}\Phi_{l'},$$

$$\mathrm{d}\Phi_k' = \mathrm{d}k_1'\, \mathrm{d}k_2'\, \mathrm{d}k_3'; \quad \mathrm{d}\Phi_l' = \mathrm{d}l_1'\, \mathrm{d}l_2'\, \mathrm{d}l_3'. \tag{8}$$

Hierin bedeuten:

$$f = f_0 + f_1; \quad X = \text{der gesamten Kraft.} \tag{9}$$

Die vom Feld erzeugte Verteilungsfunktion ist $f_1 \ll f_0$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Übergang $\vec{k} \to \vec{k}'$ des Elektronenzustandes und $\vec{l} \to \vec{l}'$ des Ionenzustandes sind

$$\omega(\vec{k}\vec{k}'\vec{l}\vec{l}') = |V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{l}\vec{l}'}|^2 \frac{\partial}{\partial t} \frac{4\sin^2 \frac{\pi}{h}(E-E')\,t}{(E-E')^2}, \tag{10}$$

wobei E und E' die Energien des Gesamtsystems vor und nach dem Prozeß und $V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{l}\vec{l}'}$ die zugehörigen Matrixelemente der Störungsenergie sind.

Wir führen nun die spezielle Annahme ein, daß die Stöße zwischen Elektronen und Ionen elastisch verlaufen. Wenn wir ferner die Wechselwirkung zwischen den Elektronen miteinander vernachlässigen, dann reduziert sich die Gleichung (8) mit Hilfe von (1), (2) und (5) für den stationären Fall auf

$$-\frac{h}{m}\frac{\partial f_0}{\partial U}\Big[-e\sum_{\mu} X_\mu k_\mu + \frac{kT}{A}\sum_{\mu} k_\mu \frac{\partial A}{\partial x_\mu} + \frac{U}{T}\sum k_\mu \frac{\partial T}{\partial x_\mu}$$

$$+ \frac{h^2}{2m}\sum_{\mu,\nu}(k_\mu k_\nu - \tfrac{1}{2}k^2\delta_{\mu\nu})\left(\frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\nu} + \frac{\partial k_\nu^0}{\partial x_\mu}\right)\Big]$$

$$= n^+ \iiint \omega(\vec{k}\vec{k}')\,[f_1' - f_1]\, \mathrm{d}k_1'\, \mathrm{d}k_2'\, \mathrm{d}k_3'. \tag{11}$$

Hierin sind die Glieder, die quadratisch in k^0 sind, vernachlässigt. Ferner bedeuten n^+ = die Anzahl der Ionen in Volumeneinheit und

$$\left.\begin{aligned}\delta_{\mu\nu} &= 1\\ &= 0\end{aligned}\right\} \begin{aligned}\mu &= \nu\\ \mu &\neq \nu.\end{aligned}$$

---

[1]) S. Kikuchi u. L. Nordheim, ZS. f. Phys. **60**, 652, 1930.

Um die Lösung in (9) bestimmt zu machen, müssen wir annehmen, daß die Größen $\overset{\rightarrow}{k^0}$, n, T in (9) dieselbe physikalische Bedeutung haben müssen wie im stationären Zustand, wenn $f_1 = 0$ ist. Die Bedingungen dafür sind

$$\left.\begin{aligned} &\int k_\mu f_1 \,\mathrm{d}k_1 \,\mathrm{d}k_2 \,\mathrm{d}k_3 = 0; \qquad \mu = 1, 2, 3, \\ &\int f_1 \,\mathrm{d}k_1 \,\mathrm{d}k_2 \,\mathrm{d}k_3 = 0; \qquad \int k^2 f_1 \,\mathrm{d}k_1 \,\mathrm{d}k_2 \,\mathrm{d}k_3 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Man kann sofort zwei partikulare Lösungen von (11) angeben. Die allgemeine Lösung ist dann eine lineare Kombination dieser beiden. Zur Aufstellung der ersten partikularen Lösung machen wir nun wie gewöhnlich den Ansatz

$$f_1 = k_1 \chi(\varkappa), \tag{13}$$

wo $\chi(\varkappa)$ nur von dem Betrag von k abhängt. Durch Einsetzen dieses Ansatzes und mit Hilfe der folgenden Transformationen

$$\left.\begin{aligned} &k_1 = k\cos\vartheta, \qquad k_1' = k'\cos\vartheta', \\ &\cos\vartheta' = \cos\Theta\cos\vartheta + \sin\Theta\sin\vartheta\cos\alpha, \\ &\mathrm{d}k_1' \,\mathrm{d}k_2' \,\mathrm{d}k_3' = k'^2 \sin\Theta \,\mathrm{d}\Theta \,\mathrm{d}\alpha \,\mathrm{d}k' \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

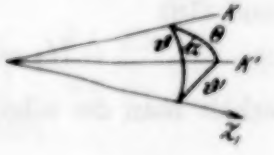


Fig. 1.

erhalten wir für die rechte Seite der Gleichung (11)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} = 2\pi n^+ \iint \omega(\vec{k}\overset{\rightarrow}{k'})\,\chi(\varkappa)\,[\cos\Theta - 1]\cos\vartheta\, k^3 \,\mathrm{d}k \sin\Theta \,\mathrm{d}\Theta. \tag{15}$$

Ersetzen wir nun in (15) $\omega(\overset{\rightarrow}{\varkappa}\overset{\rightarrow}{\varkappa}')$ durch seinen Wert (10) und führen ε als neue Variable durch die Beziehung (7) ein, so läßt sich die Gleichung (15) in der folgenden Form schreiben:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} = \frac{\partial}{\partial t}\int \Phi(\varepsilon\,\varepsilon')\, 4 \frac{\sin^2 \dfrac{\pi}{h}(\varepsilon - \varepsilon')\,t}{(\varepsilon - \varepsilon')^2} \,\mathrm{d}\varepsilon.$$

Die Integration ist ausführbar mit Hilfe der Transformation

$$\pi \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{h} t = \xi.$$

Hieraus folgt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} = \frac{4\pi}{h}\Phi(\varepsilon)\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\xi}{\xi^2}\,\mathrm{d}\xi = \frac{4\pi^2}{h}\Phi(\varepsilon),$$

wobei unter $\Phi(\varepsilon)$ der Wert von Φ an der Resonanzstelle $\varepsilon = \varepsilon'$ zu verstehen ist. Also:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} &= -\frac{8\pi^3 m}{h^3}\chi(\varkappa)\, n^+ k^2 \cos\vartheta \int |V_{\vec{k}\overset{\rightarrow}{k'}}|^2 (1 - \cos\Theta)\sin\Theta \,\mathrm{d}\Theta \\ &= -\chi(\varkappa)\, k_1 \Delta_1, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$$\Delta_1 = \frac{32\pi^3 m}{h^3} n^+ k \int |V_{\vec{k}\overset{\rightarrow}{k'}}|^2 \sin^3\Theta/2 \cos\Theta/2 \,\mathrm{d}\Theta. \tag{17}$$

Wir machen nun den zweiten Ansatz zur Lösung der Gleichung (11), nämlich

$$f_1 = (k_1^2 - \tfrac{1}{3} k^2)\, \chi(\varkappa). \tag{18}$$

Dann ergibt sich ganz ähnlich wie früher nach einer kurzen Umformung

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} &= \pi n^+ \int\int \omega\, (\vec{k}\,\vec{k'})\, k^2\, (k^2 - 3 k_1^2)\, \chi(\varkappa) \sin^3\Theta \,\mathrm{d}\Theta \,\mathrm{d}k, \\ &= -3 n^+ \chi(\varkappa)\, (k_1^2 - \tfrac{1}{3} k^2)\, \Delta_2,\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

$$\Delta_2 = \frac{4\pi^3 m}{h^3} n^+ k \int |V_{\vec{k}\,\vec{k'}}|^2 \sin^3\Theta \,\mathrm{d}\Theta. \tag{20}$$

Durch Kombination von (13)

$$[f_1 = k_\mu \chi(\varkappa),\ \mu = 1, 2, 3]$$

und (18)

$$[f_1 = (k_\mu k_\nu - \tfrac{1}{3} k^2 \delta_{\mu\nu})\, \chi(\varkappa).\ \ \mu, \nu = 1, 2, 3]$$

erhält man die allgemeine Lösung der Gleichung (11) in der Form

$$f_1 = F_1 + F_2,$$

wobei für uns unwesentliche Lösungen[1]) von (11) weggelassen sind. F_1 und F_2 sind Funktionen von k_μ ($\mu = 1, 2, 3$) und k, und zwar F_1 linear in k_μ und F_2 quadratisch in k_μ.

So ergibt sich

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{stoß}} = -[\Delta_1 F_1 + 3\Delta_2 F_2]. \tag{15a}$$

Daraus erhalten wir die endgültige Gleichung

$$-\frac{h}{m}\frac{\partial f_0}{\partial U}\Big[-e\sum_\mu X_\mu k_\mu + \frac{kT}{A}\sum_\mu k_\mu \frac{\partial A}{\partial x_\mu} + \frac{U}{T}\sum_\mu k_\mu \frac{\partial T}{\partial x_\mu}$$
$$+ \frac{h^2}{2m}\sum_{\mu,\nu}(k_\mu k_\nu - \tfrac{1}{3} k^2 \delta_{\mu\nu})\left(\frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\nu} + \frac{\partial k_\nu^0}{\partial x_\mu}\right)\Big] = -[\Delta_1 F_1 + 3\Delta_2 F_2] \tag{11a}$$

mit den partikularen Lösungen

$$F_1 = -\frac{h}{m}\frac{\partial f_0}{\partial U}\Big[e\sum_\mu X_\mu k_\mu - \frac{kT}{A}\sum_\mu k_\mu \frac{\partial A}{\partial x_\mu} - \frac{U}{T}\sum_\mu k_\mu \frac{\partial T}{\partial x_\mu}\Big] \Big/ \Delta_1, \tag{21}$$

$$F_2 = \frac{h^3}{2m^2}\frac{\partial f_0}{\partial U}\Big[\sum_{\mu,\nu}(k_\mu k_\nu - \tfrac{1}{3} k^2 \delta_{\mu\nu})\left(\frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\nu} + \frac{\partial k_\nu^0}{\partial x_\mu}\right)\Big] \Big/ 3\Delta_2. \tag{22}$$

II. Elektrische und Wärmeleitung. Wir nehmen jetzt an, daß der stationäre elektrische Strom oder Wärmestrom in der x_1-Richtung fließt,

[1]) Die ausführliche Behandlung von (11) siehe J. H. Jeans, l. c.

wobei von der Strömung des Gases abgesehen wird, d. h. daß $k_\mu^0 = 0$ ist. Dann folgt aus (9) und (21), da $F_2 = 0$ ist,

$$\left.\begin{aligned} i_{x_1} &= \frac{2h}{m} e \iiint k_1 f_1 \, \mathrm{d}k_1 \, \mathrm{d}k_2 \, \mathrm{d}k_3 \\ &= \frac{16\pi e (2m)^{1/2}}{3h^3} \left\{ L_1 \left[e X_1 - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x_1} \right] - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} L_2 \right\} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

und der Wärmestrom

$$\left.\begin{aligned} \omega_{x_1} &= \frac{2h}{m} \iiint k_1 \varepsilon_k f_1 \, \mathrm{d}k_1 \, \mathrm{d}k_2 \, \mathrm{d}k_3 \\ &= \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \left\{ \left[e X_1 - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x_1} \right] L_2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} L_3 \right\} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

mit der Abkürzung

$$L_1 = \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{3/2}}{A_1} \mathrm{d}\varepsilon; \quad L_2 = \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{5/2}}{A_1} \mathrm{d}\varepsilon; \quad L_3 = \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{7/2}}{A_1} \mathrm{d}\varepsilon. \tag{25}$$

Für die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich dann sofort

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 (2m)^{1/2}}{3h^3} L_1. \tag{26}$$

Um die Wärmeleitfähigkeit zu bekommen, setzen wir zuerst $i_{x_1} = 0$; daraus folgt aus (23)

$$e X_1 = \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x_1} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} \frac{L_2}{L_1} \tag{27}$$

und aus (24) und (27)

$$\omega_{x_1} = \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \frac{L_3}{T} \left[\frac{L_2}{L_1} - \frac{L_3}{L_2} \right] \frac{\partial T}{\partial x_1}. \tag{28}$$

Nun ist der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient definiert durch

$$\omega_{x_1} = - \varkappa \frac{\partial T}{\partial x_1}.$$

Also ist

$$\varkappa = \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \frac{L_2}{T} \left[\frac{L_3}{L_2} - \frac{L_2}{L_1} \right]. \tag{29}$$

Ferner ergibt sich das Wiedemann-Franzsche Gesetz

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{1}{e^2 T^2} \frac{L_2}{L_1} \left[\frac{L_3}{L_2} - \frac{L_2}{L_1} \right]. \tag{30}$$

Diffusion. Für diesen Prozeß nehmen wir an, daß k_μ^0 ($\mu = 1, 2, 3$) konstant ist und X_μ ($\mu = 1, 2, 3$) $= 0$. Dann ergibt sich aus (23) für den Elektronenstrom in der Richtung x_1

$$= - \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial n} L_1 \frac{\partial n}{\partial x_1}. \tag{31}$$

Die Diffusionskonstante D ist durch den Koeffizienten von $-\frac{\partial n}{\partial x_1}$ in (31) definiert:

$$D = \frac{16\pi(2m)^{1/2}}{3h^3}\frac{kT}{A}\frac{\partial A}{\partial n}L_1. \tag{32}$$

Viskosität. Die Temperatur und die Dichte sind an jedem Punkt des Gases konstant und $X_\mu(\mu = 1,2,3) = 0$; die Strömung des Elektronengases ändert sich dagegen langsam.

Rechnet man jetzt den Druck aus Formel (4), so ist

$$P_{x_1x_1} = \frac{nh^2}{m}\overline{K_{x_1}^2} = \frac{2h^2}{m}\int f K_{x_1}^2 \,\mathrm{d}k_1\,\mathrm{d}k_2\,\mathrm{d}k_3. \tag{33}$$

Da $F_1 = 0$ ist, so ergibt sich aus (22) und (33) nach einer leichten Umformung

$$P_{x_1x_1} = p - \frac{2^{11/2}\pi m^{1/2}}{45h^2}\left[2\frac{\partial k_1^0}{\partial x_1} - \frac{2}{3}\sum_\mu \frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\mu}\right]\int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{\varepsilon^{5/2}}{\Delta_2}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{34}$$

Hierin ist p der gewöhnliche Gasdruck. Das zweite Glied ist der hydrodynamische Druck, der wegen der Strömung des Gases über den hydrostatischen Druck superponiert ist. Für die $P_{\mu\nu}$ ergeben sich auch entsprechende Formeln.

Der Viskositätskoeffizient η ist durch die Gleichung definiert:

$$P_{x_1x_1} = p - \eta\frac{h}{m}\left[2\frac{\partial k_1^0}{\partial x_1} - \frac{2}{3}\sum_\mu \frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\mu}\right]. \tag{35}$$

Ein Vergleich von (34) und (35) ergibt

$$\eta = \frac{2^{11/2}\pi m^{3/2}}{45h^3}\int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{\varepsilon^{5/2}}{\Delta_2}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{36}$$

Die freie Weglänge der Elektronen ergibt sich aus

$$l = \frac{hk}{m\Delta_1}. \tag{37}$$

Bisher haben wir die Formeln für die verschiedenen Transportphänomene ganz allgemein für ein beliebiges Potentialfeld entwickelt. Um nun weiter zu kommen, muß man irgendeine Annahme über die Form des Potentialfeldes zwischen Ionen und Elektronen machen.

Prinzipiell könnte man die Rechnung mit dem Hartreeschen oder Fermischen Potential durchführen. Wir werden uns aber hier für das uns anzuwendende Problem mit einem Potential von der Form

$$V = \frac{ze^2}{r}e^{-r/b} \tag{38}$$

begnügen, wo ze die Ladung des Ions ist und b die sogenannte Abschirmungskonstante bedeutet, die für die Ausdehnung des Ions maßgebend ist. Die Abschirmung des Coulomb-Feldes in (38) kommt daher, daß das Feld des Ions infolge der Ladungen der freien Elektronen verschwindet in Ent-

fernungen, die von derselben Größenordnung wie die mittleren Abstände zwischen den Ionen sind.

Nun ist das Matrixelement $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ für das Potentialfeld (38) von Wentzel[1]) gegeben. Es ist nämlich:

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{4\pi z e^2}{\frac{1}{b^2} + (4\pi k \sin\Theta/2)^2} = \frac{z e^2}{4\pi k^2} \frac{1}{\gamma + x} \tag{39}$$

$$\gamma = \frac{1}{16\pi^2 k^2 b^2}, \quad x = \sin^2 \Theta/2, \tag{40}$$

woraus folgt nach (17) und (20):

$$\Delta_1 = \frac{\pi z^2 e^4 n^+ J_1}{(2m)^{1/2} \varepsilon^{3/2}}, \quad \Delta_2 = \frac{\pi z^2 e^4 n^+ J_2}{(2m)^{1/2} \varepsilon^{3/2}}, \tag{41}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \int_0^1 \frac{x\,dx}{(\gamma + x)^2} = \log\frac{\gamma+1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma+1}, \\ J_2 &= \int_0^1 \frac{x(1-x)}{(\gamma+x)^2}\,dx = (2\gamma+1)\log\frac{\gamma+1}{\gamma} - 2. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

In die verschiedenen Ausdrücke für die Transportphänomene eingesetzt ergibt:

$$\sigma = \frac{32m}{3h^3 z^2 e^2 n^+ J_1} M_1; \quad \varkappa = \frac{32m}{3h^3 z^2 e^4 n^+ J_1} \frac{M_2}{T}\left[\frac{M_3}{M_2} - \frac{M_2}{M_1}\right],$$

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{1}{T^2 e^2} \frac{M_2}{M_1}\left[\frac{M_3}{M_2} - \frac{M_2}{M_1}\right]; \quad D = \frac{32m}{3h^3 z^2 e^4 n^+ J_1} \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial n} M_1,$$

$$\eta = \frac{64 m^2}{45 h^3 z^2 e^4 n^+ J_2} M_2; \quad l = \frac{2\varepsilon^2}{\pi z^2 e^4 n^+ J_1}.$$

Hierin sind:

	Nicht entartet für $A \ll 1$	Entartet für $A \gg 1$
$M_1 = \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^3 d\varepsilon =$	$3\alpha (kT)^{3/2}$	$= \varepsilon_0^3 + \pi^2 k^2 T^2 \varepsilon_0$
$M_2 = \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^4 d\varepsilon =$	$12\alpha (kT)^{5/2}$	$= \varepsilon_0^4 + 2\pi^2 k^2 T^2 \varepsilon_0^2$
$M_3 = \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^5 d\varepsilon =$	$60\alpha (kT)^{7/2}$	$= \varepsilon_0^5 + \frac{10}{3}\pi^2 k^2 T^2 \varepsilon_0^3$

$$\alpha = \frac{n h^3}{(2\pi m)^{3/2}}, \quad \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}.$$

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1926.

Die so gewonnenen Formeln für die Transportphänomene sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Nicht entartet $A \ll 1$		Entartet $A \gg 1$	
Elektriche Leitfähigkeit	$\frac{2^{7/2} k^{3/2} T^{3/2} n}{\pi^{3/2} z^2 e^2 m^{1/2} J_1 n^+}$	$= 4{,}77 \cdot 10^8 \frac{T^{3/2}}{z J_1}$ E. S. U	$\frac{3 h^3 n^2}{16 \pi^2 z^2 e^2 m^2 J_1 n^+}$	$= 1{,}73 \cdot 10^{16} \frac{\varrho}{A J_1}$ E. S. U
		$= 5{,}31 \cdot 10^{-4} \frac{T^{3/2}}{z J_1}$ (Ohm cm)$^{-1}$		$= 1{,}93 \cdot 10^4 \frac{\varrho}{A J_1}$ (Ohm cm)$^{-1}$
Wärme-Leitfähigkeit	$\frac{2^{11/2} k^{7/2} T^{5/2} n}{\pi^{3/2} z^2 e^4 m^{1/2} J_1 n^+}$	$= 1{,}58 \cdot 10^{-4} \frac{T^{5/2}}{z J_1}$ E. S. U	$\frac{h^3 k^2 T n^2}{16 z^2 e^4 m^2 n^+}$	$= 4{,}72 \cdot 10^8 \frac{\varrho T}{A J_1}$ E. S. U
		$= 3{,}77 \cdot 10^{-13} \frac{T^{5/2}}{z J_1}$ Calorien		$= 1{,}13 \cdot 10^{-4} \frac{\varrho T}{A J_1}$ Calorien
Diffusion	$\frac{2^{7/2} k^{5/2} T^{5/2}}{\pi^{3/2} z^2 e^4 m^{1/2} J_1 n^+}$	$= 4{,}78 \cdot 10^{-13} \frac{T^{5/2} A}{z^2 \varrho J_1}$ E. S. U	$\frac{3^{2/3} h^5 n^{5/3}}{64 \pi^{8/3} z^2 e^4 m^3 J_1 n^+}$	$= 3{,}47 \frac{\varrho^{2/3}}{z^{1/3} A^{2/3} J_1}$ E. S. U
Viskosität	$\frac{2^{13/2} k^{5/2} T^{5/2} m^{1/2} n}{15 \pi^{3/2} z^2 e^4 J_2 n^+}$	$= 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{T^{5/2}}{z J_2}$ E. S. U	$\frac{3^{2/3} h^5 n^{8/3}}{320 \pi^{8/3} z^2 e^4 m^2 J_2 n^+}$	$= 3{,}76 \cdot 10^{-4} \frac{z^{2/3} \varrho^{5/3}}{A^{5/3} J_2}$ E. S. U

z = die Anzahl der freien Elektronen pro Atom, m_H = Masse des Wasserstoffatoms, A = das Atomgewicht des Elements, ϱ = Dichte der Materie, $n = n^+ z : n^+ = \frac{\varrho}{A m_H}$.

Ferner sind: $\left(\frac{\varkappa}{\sigma T}\right)_{\text{nicht ent.}} = 4\cdot\left(\frac{k}{e}\right)^2$, $\left(\frac{\varkappa}{\sigma T}\right)_{\text{ent.}} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2$, (43)

$$\bar{l}_{\text{nicht ent.}} = 1{,}44\cdot 10^{-18}\frac{A\,T^2}{z^2\,\varrho\,J_1}\,cm,\quad \bar{l}_{\text{ent.}} = 1{,}48\cdot 10^{-8}\frac{\varrho^{1/3}}{z^{2/3}A^{1/3}J_1}\,cm. \quad (44)$$

III. Die hier entwickelten Formeln lassen sich auf die Transportphänomene der Materie im Innern der Sterne anwenden. Die Riesen- und Zwergsterne stellen die Fälle dar, in denen die Elektronen nicht entartet sind, während in den Weißen Zwergen die Elektronen entartet sind.

Für die numerische Rechnung setzen wir zweckmäßig an, wie üblich in der Astrophysik:

$$n = \frac{\varrho}{\mu\, m_H\,(1+f)},$$

wo $\mu\left(=\frac{A}{z+1}\right)$ das mittlere Molekulargewicht pro Teilchen und $f = \frac{\text{Zahl der Ionen}}{\text{Zahl der freien Elektronen}}$ sind. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der numerischen Rechnung für das Zentrum der typischen Sterne, in der angenommen wurde, daß nur vollständig ionisierte Eisenatome vorhanden sind ($\mu = 2{,}1$, $z = 26$, $A = 56$). Für den Modellriesenstern gilt dagegen $\mu = 1{,}9$, $z = 25$, $A = 50$. Die letzte Kolonne der Tabelle enthält die Werte von J_1 und J_2 für die obere Grenze der Abschirmungskonstanten

$$b = \frac{1}{2}\left(\frac{A\,m_H}{\varrho}\right)^{1/3} = \frac{1}{2}$$ (der mittlere Abstand zwischen den Ionen),

was wegen des hohen Ionisationsgrades und der daraus folgenden großen Elektronendichte eine gute Annäherung für b sein dürfte. Wir kommen so in größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit Chapman[1]), Persico[2]) und Kothari[3]).

	ϱ_c g/cm³	$T_c\cdot 10^{-6}$ in Grad	σ_c Ohm cm
Sonne	76,5	39,5	$\frac{5{,}2\cdot 10^6}{J_1} = 8{,}2\cdot 10^5$
Capella	0,1234	9,08	$\frac{5{,}7\cdot 10^5}{J_1} = 6{,}3\cdot 10^4$
Modell-Riesenstern[1]) . .	0,1	7	$\frac{3{,}9\cdot 10^5}{J_1} = 4{,}4\cdot 10^4$
Modell-Weiße Zwerge[2]) .	$1{,}36\cdot 10^6$	13,7	$\frac{4{,}9\cdot 10^8}{J_1} = 1{,}1\cdot 10^8$

[1]) S. Chapman, Monthly Notices, l. c. — [2]) E. Persico, ebenda **86**, 93, 1926. — [3]) D. S. Kothari, ebenda l. c.

	$\varkappa_c$ Kalorien	η_c/ϱ_c	J_1	J_2
Sonne	$\frac{1{,}5 \cdot 10^6}{J_1} = 2{,}4 \cdot 10^5$	$\frac{0{,}7}{J_2} = 0{,}13$	6,3	5,3
Capella	$\frac{3{,}7 \cdot 10^4}{J_1} = 4{,}1 \cdot 10^3$	$\frac{11}{J_2} = 1{,}3$	9,1	8,1
Modell-Riesenstern[1]) . .	$\frac{1{,}9 \cdot 10^4}{J_1} = 2{,}1 \cdot 10^3$	$\frac{7{,}2}{J_2} = 0{,}91$	8,9	7,9
Modell-Weiße Zwerge[2])	$\frac{3{,}9 \cdot 10^7}{J_1} = 9{,}1 \cdot 10^6$	$\frac{0{,}05}{J_2} = 0{,}01$	4,3	3,3

Es ist zu bemerken, daß die oben abgeleiteten Formeln dem Anteil des Transports entsprechen, der von den freien Elektronen herrührt. Dem Anteil von Ionen könnte man in derselben Weise Rechnung tragen. Die Ergebnisse sind im wesentlichen dieselben, wie sie von Chapman und Kothari diskutiert worden sind. Ferner sind die obigen Ergebnisse aus dem Rutherfordschen Streugesetz abgeleitet. Unsere Formeln gelten also nur für das Zentrum der Sterne, wo die Elektronengeschwindigkeit groß genug ist und daher keine Komplikationen durch den Ramsauer-Effekt auftreten. Für das Äußere und die Atmosphäre dürfen unsere Formeln nicht ohne weiteres angewendet werden, da eben hier wegen der kleinen Elektronengeschwindigkeit von etwa einigen Volt der Ramsauer-Effekt nicht zu vernachlässigen ist.

Die obigen Rechnungen lassen noch eine Anwendung zu auf die Erscheinungen in den flüssigen Metallen bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt, die einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben soll.

Es ist mir eine große Freude, an dieser Stelle Herrn Prof. Heisenberg für seine Gastfreundschaft und für sein dauerndes Interesse an meiner Arbeit herzlichst danken zu können. Ebenso danke ich meinen Freunden Herrn Kroll und Herrn Ţiţeica für viele Diskussionen über diese Arbeit.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) S. Chapman, Monthly Notices l. c. — [2]) D. S. Kothari, ebenda, l. c.

Das Huygenssche Prinzip in Anwendung auf Zylinderwellen.

Von **Johannes Picht** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1934.)

Es wird gezeigt, daß man auf Zylinderwellen das Huygenssche Prinzip in *modifizierter* Form anwenden kann, d. h. daß es gestattet ist, die zylindrische Wellenfläche in zur Zylinderachse parallele Streifen von differentieller Breite zerlegt zu denken und diese Streifen als lineare Lichtquellen aufzufassen, die ihrerseits elementare Zylinderwellen aussenden, während ja das Huygenssche Prinzip eigentlich verlangt, daß von jedem Flächenelement der Wellenfläche elementare Kugelwellen ausgesandt werden.

Das Huygenssche Prinzip sagt bekanntlich aus, daß alle Flächenelemente einer beliebigen (Licht-) Wellenfläche aufgefaßt werden können als neue Lichtquellen, die untereinander kohärent sind und in gleicher Phase schwingen, und von denen sich kohärente inhomogene Kugelwellen (Elementarwellen) in den Raum hinaus ausbreiten, deren Intensität von der Richtung gegen die Normale des Wellenflächenelementes abhängt und für Richtungen, die mit der genannten Flächennormale einen Winkel $\omega \geqq \pi/2$ bilden, verschwindet. In Richtung der Flächennormale ($\omega = 0$) hat die Intensität der Elementarwelle ihren größten Betrag.

Bezeichnet man daher das Flächenelement der betreffenden Wellenfläche W mit $\mathrm{d}\sigma$ und ist r der Abstand des (durch die Wellenfläche von der Lichtquelle getrennten) Aufpunktes P, in dem wir die Lichterscheinung berechnen wollen, von dem Flächenelement $\mathrm{d}\sigma$ der Wellenfläche, so gilt für die Lichtschwingung u_P im Aufpunkte P

$$\left.\begin{aligned} u_P &= \int_W u_W \frac{e^{-ikr}}{r} K \,\mathrm{d}\sigma, \\ \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right), & \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

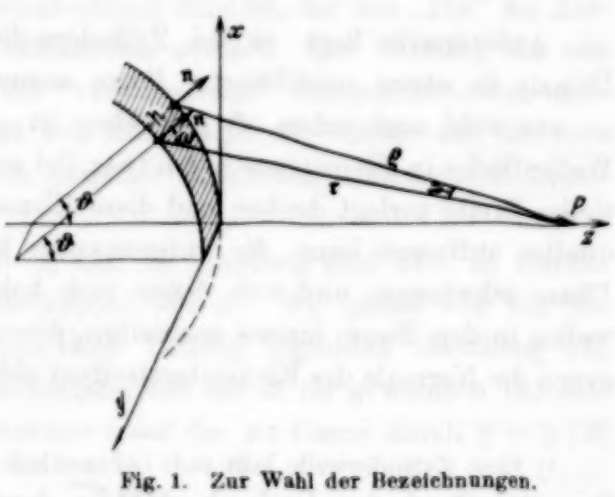


Fig. 1. Zur Wahl der Bezeichnungen.

wo u_W die Lichtschwingung auf der Wellenfläche W und K ein Faktor ist, der von dem Winkel ω gegen die Normale von $\mathrm{d}\sigma$ abhängt und proportional zu $\cos\omega$ angenommen wird. Ist u_W für die ganze Wellen-

fläche konstant (homogene Wellen), so kann es natürlich vor das Integralzeichen gesetzt (und eventuell als Proportionalitätsfaktor fortgelassen) werden.

Wendet man das Huygenssche Prinzip auf eine Zylinderwelle an — wir beschränken uns im folgenden auf Kreiszylinderwellen —, so ergibt sich, da für diese (Bezeichnungen siehe Fig. 1)

$$\mathrm{d}\sigma = r_0\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}h \quad \text{und} \quad u_W = \frac{e^{-ikr_0}}{\sqrt{r_0}}$$

ist[1]),

$$u_P = \frac{e^{-ikr_0}}{\sqrt{r_0}}\, r_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}h \int_{-\arccos\frac{r_0}{b+r_0}}^{+\arccos\frac{r_0}{b+r_0}} \mathrm{d}\vartheta\, K(\vartheta, h)\, \frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{2}$$

Hierin ist b der Abstand des Aufpunktes P von der Wellenfläche und r_0 der Abstand der [linearen Lichtquelle[2]) bzw. der] Brennlinie der Zylinderwelle von jener Wellenfläche. Die Grenzen für ϑ ergeben sich aus der Bedingung des Huygensschen Prinzips, daß die Intensität der Elementarwellen für $\omega \geqq \pi/2$ verschwindet. Ferner ist $K(\vartheta, h) \sim \cos\omega$, wo ω der Winkel zwischen der Normalen $\mathfrak{n}$ des Flächenelementes $\mathrm{d}\sigma$ der Zylinderwellenfläche und dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$ von $\mathrm{d}\sigma$ nach P ist. Es ist noch

$$\mathfrak{n} \equiv \{\sin\vartheta, 0, \cos\vartheta\},$$
$$\mathfrak{r} \equiv \{-r_0\sin\vartheta, -h, r_0 + b - r_0\cos\vartheta\}.$$

Andererseits liegt es bei Zylinderwellen nahe, das Huygenssche Prinzip in etwas modifizierter Form anzuwenden, nämlich anzunehmen — was wohl auch schon oft geschehen ist —, daß man die (zylindrische) Wellenfläche in Elementarstreifen (parallel zur Zylinderachse) von differentieller Breite zerlegt denken und diese Elementarstreifen als lineare Lichtquellen auffassen kann, die untereinander kohärent sind und in gleicher Phase schwingen, und von denen sich kohärente inhomogene *Zylinder*wellen in den Raum hinaus ausbreiten, deren Intensität von der Richtung gegen die Normale des Elementarstreifens abhängt. Man kann das Problem

---

[1]) Eine Zylinderwelle läßt sich bekanntlich in größerem Abstande von der Brennlinie durch den Ausdruck $e^{\pm ikr}/\sqrt{r}$ darstellen (siehe unten). — [2]) Die einzelnen Punkte einer linearen Lichtquelle senden *in*kohärente *Kugel*wellen aus, die durch Überlagerung *keine* Zylinderwelle ergeben. Man kann sich aber natürlich auf andere Weise eine Zylinderwelle herstellen.

als zweidimensionales behandeln und erhält für die Lichtbewegung u_P im Aufpunkte P

$$u_P = \frac{e^{-ikr_0}}{\sqrt{r_0}}\, r_0 \int_{-\arccos\frac{r_0}{b+r_0}}^{+\arccos\frac{r_0}{b+r_0}} \mathrm{d}\vartheta\, K(\vartheta)\, \frac{e^{-ik\varrho(\vartheta)}}{\sqrt{\varrho(\vartheta)}}, \tag{3}$$

worin $K(\vartheta) \sim \cos\omega$, $\omega = \measuredangle(\mathfrak{r}, \mathfrak{n})$ und $\varrho = |\mathfrak{r}|$ der Abstand des Aufpunktes vom Elementarstreifen ist. Hier ist wieder

$$\mathfrak{n} \equiv \{\sin\vartheta,\ 0,\ \cos\vartheta\},$$

während jetzt

$$\mathfrak{r} \equiv \{-r_0\sin\vartheta,\ 0,\ r_0 + b - r_0\cos\vartheta\}.$$

Es ist bisher meines Wissens nicht gezeigt, ob (2) und (3) identisch sind. Zwar findet sich eine Zerlegung der Wellenfläche in Streifen bereits in älteren Arbeiten, z. B. bei Verdet-Exner[1]), Schuster-Konen[2]) u. a. Jene Arbeiten beschränken sich aber darauf, zu zeigen, daß — auf unseren Fall der Zylinderwelle übertragen — sich die gesamte Wirkung der von den einzelnen Punkten (Flächenelementen) des Elementarstreifens ausgehenden *Kugel*wellen näherungsweise reduziert auf die Wirkung derjenigen *Kugel*wellen, die von einem kleinen *Bezirk* des Elementarstreifens ausgehen, der dem Punkt des Streifens benachbart ist, dessen Abstand vom betrachteten Aufpunkt ein Maximum oder Minimum ist. Alle diese „Bezirke" der verschiedenen Elementarstreifen bilden ihrerseits zusammen einen (zur genannten Streifenschar senkrechten) Streifen, der den „Pol" des Aufpunktes (in bezug auf die Wellenfläche) enthält. Die Wirkung der von den einzelnen „Bezirken" der verschiedenen Elementarstreifen ausgehenden *Kugel*wellen reduziert sich näherungsweise wieder auf die vom Pol des Aufpunktes und dessen nächster Umgebung ausgehenden *Kugel*wellen.

Wir wollen nun sehen, ob (2) und (3) identisch sind bzw. in welcher Beziehung diese Ausdrücke zueinander stehen. Wir gehen aus von der unmittelbar aus dem Huygensschen Prinzip folgenden Gleichung (2). Bezeichnen wir — in Übereinstimmung mit der in (3) gewählten Bezeichnung — die Projektion des Vektors $\mathfrak{r}$ auf die xz-Ebene durch $\varrho = \varrho(\vartheta)$

---

[1]) Verdet-Exner, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes. Braunschweig 1881. Bd. 1, S. 135. — [2]) Schuster-Konen, Einführung in die theoretische Optik. Leipzig-Berlin 1907. S. 104.

und den Winkel zwischen $\mathfrak{r}$ und ϱ durch ψ, so ist, wenn wir noch $\frac{1}{\cos\psi} = \eta$ setzen,

$$\varrho = \varrho(\vartheta) = \sqrt{r_0^2 + (b + r_0)^2 - 2 r_0 (b + r_0) \cos\vartheta},$$

$$r = \sqrt{\varrho^2 + h^2} = \frac{\varrho}{\cos\psi} = \varrho\,\eta,$$

$$h = \varrho \operatorname{tg}\psi = \varrho\sqrt{\eta^2 - 1},$$

$$\mathrm{d}h = \frac{\varrho}{\cos^2\psi}\,\mathrm{d}\psi = \varrho\,\frac{\eta}{\sqrt{\eta^2 - 1}}\,\mathrm{d}\eta.$$

Wie wir schon oben erwähnten, ist $K(\vartheta, h) \sim \cos\omega = \frac{1}{r}(\mathfrak{n}, \mathfrak{r})$, also

$$K(\vartheta, h) \sim \frac{(r_0 + b)\cos\vartheta - r_0}{r} = \frac{\sqrt{\varrho^2 - (b + r_0)^2 \sin^2\vartheta}}{\varrho\,\eta}$$

$$= \frac{1}{\eta}\sqrt{1 - \left(\frac{b + r_0}{\varrho(\vartheta)}\right)^2 \sin^2\vartheta}. \tag{4}$$

Für $\vartheta = \arccos\frac{r_0}{b + r_0} = \hat{\vartheta}$ ist

$$\varrho^2(\hat{\vartheta}) = (b + r_0)^2 - r_0^2,$$

$$\sin^2\hat{\vartheta} = \frac{(b + r_0)^2 - r_0^2}{(b + r_0)^2} = \left(\frac{\varrho(\hat{\vartheta})}{b + r_0}\right)^2,$$

also $K(\hat{\vartheta}, h) = 0$.

Führen wir diese Größen in (2) ein, so erhalten wir nach einigen Vereinfachungen

$$u_P = 2\sqrt{r_0}\,e^{-ikr_0}\int_{-\hat{\vartheta}}^{+\hat{\vartheta}}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-ik\frac{\varrho(\vartheta)}{\cos\psi}}\,\mathrm{d}\psi\right\}\sqrt{1 - \left(\frac{b + r_0}{\varrho(\vartheta)}\right)^2\sin^2\vartheta}\,\mathrm{d}\vartheta \tag{5*}$$

$$= 2\sqrt{r_0}\,e^{-ikr_0}\int_{-\hat{\vartheta}}^{+\hat{\vartheta}}\left\{\int_1^{\infty}\frac{e^{-ik\eta\varrho(\vartheta)}}{\eta\sqrt{\eta^2 - 1}}\,\mathrm{d}\eta\right\}\sqrt{1 - \left(\frac{b + r_0}{\varrho(\vartheta)}\right)^2\sin^2\vartheta}\,\mathrm{d}\vartheta. \tag{5}$$

Wir betrachten zunächst nur die $\{\ \}$ und setzen hier $\eta = \mathfrak{Cof}\,\alpha$, dann ist

$$\{\ \} = \int_0^{\infty}\frac{e^{-ik\varrho\,\mathfrak{Cof}\,\alpha}}{\mathfrak{Cof}\,\alpha}\,\mathrm{d}\alpha.$$

Wir differenzieren und integrieren nach k und erhalten

$$\{\ \} = -i\varrho\int_C^k\int_0^{\infty} e^{-i\varkappa\varrho\,\mathfrak{Cof}\,\alpha}\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\varkappa = i\varrho\int_k^C Z_0(\varkappa\varrho)\,\mathrm{d}\varkappa, \tag{6}$$

wo C eine noch zu bestimmende Konstante und $Z_0(\varkappa\varrho)$ bis auf den Zahlenfaktor $2/\pi i$ die sogenannte Hankelsche Funktion zweiter Art nullter Ordnung $H_0^{(2)}(\varkappa\varrho)$ ist. Es ist also

$$Z_0(\varkappa\varrho) = -i\frac{\pi}{2} H_0^{(2)}(\varkappa\varrho). \tag{7}$$

Um den Wert der bei der Differentiation fortgefallenen und bei der Integration wieder auftretenden Konstanten C zu bestimmen, beachten wir, daß sich für den speziellen Wert $\varrho = 0$ das Integral der $\{\ \}$ ohne den Umweg über die Differentiation auswerten läßt. Es ist

$$\Big(\int_0^\infty \frac{e^{-ik\varrho\,\mathfrak{Cof}\alpha}}{\mathfrak{Cof}\alpha}\,d\alpha\Big)_{\varrho=0} = \Big(\int_0^{\pi/2} e^{-ik\frac{\varrho}{\cos\psi}}\,d\psi\Big)_{\varrho=0} = \int_0^{\pi/2} d\psi = \frac{\pi}{2}.$$

Es muß also die Konstante C in (6) so gewählt werden, daß

$$\lim_{\varrho=0}\Big(i\varrho\int_k^C Z_0(\varkappa\varrho)\,d\varkappa\Big) = \lim_{k\varrho=0}\Big(i\int_{k\varrho}^{C\varrho} Z_0(\xi)\,d\xi\Big) = \frac{\pi}{2} \text{ ist.}$$

Nun ist nach Nielsen[1])

$$\int_0^\infty H_0^{(2)}(\xi)\,d\xi = 1$$

also wegen (7):

$$i\int_0^\infty Z_0(\xi)\,d\xi = \frac{\pi}{2}.$$

Hieraus folgt, daß wir $C = +\infty$ zu setzen haben, so daß

$$\int_0^\infty \frac{e^{-ik\varrho\,\mathfrak{Cof}\alpha}}{\mathfrak{Cof}\alpha}\,d\alpha = i\varrho\int_k^\infty Z_0(\varkappa\varrho)\,d\varkappa. \tag{8}$$

Für große Werte von $\varkappa\varrho$ — und um solche handelt es sich bei den angegebenen Grenzen ja immer, da k sehr groß ist und bei der Anwendung des Huygensschen Prinzips auch ϱ stets groß ist — wird

$$Z_0(\varkappa\varrho) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2\varkappa\varrho}}\, e^{-i\left(\varkappa\varrho+\frac{\pi}{4}\right)},$$

so daß *für große Werte von* $k\varrho$, da noch $i = e^{i\frac{\pi}{2}}$ ist,

$$\{\ \} = \int_0^\infty \frac{e^{-ik\varrho\,\mathfrak{Cof}\alpha}}{\mathfrak{Cof}\alpha}\,d\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\varrho\, e^{i\frac{\pi}{4}}\int_k^\infty \frac{e^{-i\varkappa\varrho}}{\sqrt{\varkappa\varrho}}\,d\varkappa. \tag{9}$$

[1]) N. Nielsen, Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen. Leipzig 1904.

Es ist demnach

$$u_P = \sqrt{2\pi r_0}\, e^{-i\left(kr_0 - \frac{\pi}{4}\right)} \int_{-\hat{\vartheta}}^{+\hat{\vartheta}} \mathrm{d}\vartheta \int_{k}^{\infty} \mathrm{d}\varkappa \frac{e^{-i\varkappa\varrho(\vartheta)}}{\sqrt{\varkappa\varrho(\vartheta)}} \sqrt{\varrho^2(\vartheta) - (b+r_0)^2 \sin^2\vartheta} \quad (10)$$

$$= \sqrt{2\pi r_0}\, e^{-i\left(kr_0 - \frac{\pi}{4}\right)} \int_{-\hat{\vartheta}}^{+\hat{\vartheta}} \mathrm{d}\vartheta \int_{k}^{\infty} \mathrm{d}\varkappa \frac{e^{-i\varkappa\varrho(\vartheta)}}{\sqrt{\varkappa\varrho(\vartheta)}} \{(b + r_0)\cos\vartheta - r_0\}. \quad (10^*)$$

Wir setzen

$$\sqrt{\varkappa\varrho(\vartheta)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, u; \quad \mathrm{d}\varkappa = \frac{\pi}{\varrho}\, u\, \mathrm{d}u.$$

Dann wird

$$\int_{k}^{\infty} \frac{e^{-i\varkappa\varrho}}{\sqrt{\varkappa\varrho}}\, \mathrm{d}\varkappa = \frac{1}{\varrho}\sqrt{2\pi} \int_{\sqrt{\frac{2}{\pi}k\varrho}}^{\infty} e^{-i\frac{\pi}{2}u^2}\, \mathrm{d}u$$

$$= \frac{1}{\varrho}\sqrt{2\pi}\left\{\left[C(\infty) - C\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}k\varrho}\right)\right] - i\left[S(\infty) - S\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}k\varrho}\right)\right]\right\},$$

wo $C(u)$ und $S(u)$ die Fresnelschen Integrale sind. *Für große Werte von u* — und um solche handelt es sich ja hier — ist

$$C(\infty) - C(u) = +\frac{1}{\pi u}\sin\frac{\pi}{2}u^2,$$

$$S(\infty) - S(u) = -\frac{1}{\pi u}\cos\frac{\pi}{2}u^2,$$

so daß

$$\int_{k}^{\infty} \frac{e^{-i\varkappa\varrho}}{\sqrt{\varkappa\varrho}}\, \mathrm{d}\varkappa = -\frac{i}{\varrho}\frac{1}{\sqrt{k\varrho}}\, e^{-ik\varrho}.$$

Wir erhalten also wegen $-i = e^{-i\frac{\pi}{2}}$ und wegen (4)

$$u_P = \sqrt{2\pi r_0}\, e^{-i\left(kr_0 + \frac{\pi}{4}\right)} \int_{-\hat{\vartheta}}^{+\hat{\vartheta}} \frac{e^{-ik\varrho(\vartheta)}}{\sqrt{k\varrho(\vartheta)}} \sqrt{1 - \left(\frac{b + r_0}{\varrho(\vartheta)}\right)^2 \sin^2\vartheta}\, \mathrm{d}\vartheta$$

$$= \sqrt{\lambda}\, e^{-i\frac{\pi}{4}} \frac{e^{-ikr_0}}{\sqrt{r_0}}\, r_0 \int_{-\arccos\frac{r_0}{b+r_0}}^{+\arccos\frac{r_0}{b+r_0}} \mathrm{d}\vartheta\, K(\vartheta, h)_{h=0} \frac{e^{-ik\varrho(\vartheta)}}{\sqrt{\varrho(\vartheta)}}, \quad (11)$$

wo noch $K(\vartheta, h)_{h=0} = K(\vartheta)$. Wir erhalten also, abgesehen von dem konstanten Faktor $\sqrt{\lambda}\, e^{-i\frac{\pi}{4}}$, völlige Übereinstimmung mit (3), wodurch die Anwendung des Huygensschen Prinzips in der modifizierten Form als berechtigt erwiesen ist.

Beachtet man noch, daß man bei Anwendung des Huygensschen Prinzips in seiner eigentlichen Form dem Faktor K den Wert

$$K_K = \frac{i}{\lambda} \cos\omega = \frac{e^{i\frac{\pi}{2}}}{\lambda} \cos\omega \tag{12}$$

geben muß, um Übereinstimmung mit dem Experiment und mit Folgerungen aus der Kirchhoffschen Formel zu erhalten, so folgt aus (11), daß bei Anwendung des Huygensschen Prinzips in der modifizierten Form der Faktor K den Wert

$$K_Z = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\lambda}} \cos\omega \tag{12*}$$

hat, was physikalisch sehr plausibel und bei Zylinderwellen von vornherein zu erwarten ist.

Berlin, Lehrstuhl für theoretische Optik an der Technischen Hochschule Berlin, im September 1934.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Der Ionenmanteleffekt in Gasentladungen.

Von **A. Güntherschulze** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. September 1934.)

Die Tatsache, daß in Molekülgasen die Elektronen um so stärker an neutrale Moleküle angelagert werden und negative Ionen bilden, je geringer ihre Geschwindigkeit ist, führt zur Ausbildung eines Mantels negativer Raumladung um jede Gasentladung, der die Entladung auch in weiten Gefäßen und bei geringen Drucken zu einem mehr oder weniger engen Schlauch zusammendrängt. Dadurch unterscheidet sich die Strömung in Molekülgasen grundsätzlich von der in Edelgasen, in denen diese Erscheinung vollkommen fehlt.

In dem kugelförmigen Gefäß der Fig. 1 sei A irgendeine Elektronenquelle (Glimm- oder Glühkathode), B die Anode. Das Gefäß sei mit einem Gas von so geringem Druck gefüllt, daß eine Aufheizung des Gases durch den Strom noch keine Rolle spielt. Die elektrostatischen Feldlinien zwischen A und B sind punktiert in die Fig. 1 eingezeichnet.

Untersucht werden die Folgen der Tatsache, daß die Elektronen in manchen Gasen um so stärker an die neutralen Moleküle angelagert werden und dadurch negative Ionen bilden, je geringer ihre Geschwindigkeit ist, wobei die gesetzmäßige Form dieses Zusammenhanges von der Gasart abhängt.

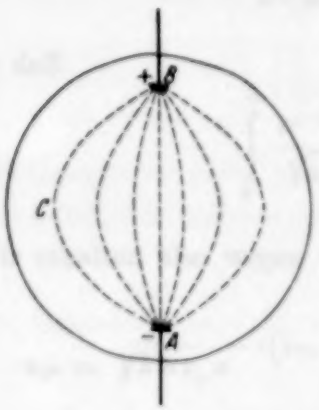


Fig. 1.

Nun folgen bei der Strömung durch das Gas die positiven Ionen im wesentlichen den Feldlinien, da sie bei jedem Stoß gegen Moleküle im Mittel die Hälfte ihrer Energie verlieren, so daß sie keine merkliche von der Feldlinienrichtung abweichende Geschwindigkeit über mehrere Stöße hinauf speichern können. Die Elektronen aber werden gezwungen, sich dem Wege der positiven Ionen anzupassen, da sonst Raumladungen auftreten, die sie zu den positiven Ionen zurückziehen. Also folgen auch die Elektronen im wesentlichen den Feldlinien. Immerhin würde die Diffusion zu einer gewissen Abweichung führen, die die Strömung innen etwas verringert, außen etwas vergrößert.

Weiter ist aber der Umweg von A über C nach B wesentlich länger als der direkte Weg AB, die mittlere Feldstärke und damit die mittlere Elektronengeschwindigkeit auf diesem Umwege entsprechend geringer. Also wird infolge der oben erwähnten Elektronenanlagerung die Zahl der gebildeten negativen Ionen auf dem Umwege ACB wesentlich größer sein, als auf dem direkten Wege AB. Die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Ionen ist aber außerordentlich viel geringer als die der Elektronen. Das hat zwei Folgen. Erstens wird dadurch die Stromstärke auf dem Wege ACB viel geringer, als sie es ohne Ionenbildung wäre, zweitens reichern sich die negativen Ionen wegen ihrer geringen Geschwindigkeit auf dem Wege ACB stark an und bilden dadurch eine kräftige negative Raumladung, die ihrerseits nochmals die Stromstärke auf diesem Wege herunterdrückt. So zeigt sich, daß sich die Strömung mit einem Mantel negativer Raumladung umgibt, die die Strömung von A nach B zu einem mehr oder weniger engen Schlauch zusammendrängt.

Auch ein die positive Säule umhüllendes Glasrohr ist der Sitz einer negativen Ladung. Von dieser unterscheidet sich die hier behandelte, ohne Mitwirkung der Gefäßwände zustande kommende dadurch, daß sie nicht flächenhaft, sondern räumlich verteilt ist und einen mehr oder weniger dicken lockeren Mantel bildet. Aber ebenso wie jene bremst sie alle durch Querdiffusion sich ihr nähernden Elektronen und begünstigt damit auch ihre Umwandlung in negative Ionen, womit sie sich bis zu einem gewissen Grade weiter verstärkt.

Außer der Zusammendrängung der Strömung zu einem Schlauch hat dieser Mantel weiter die Wirkung, positive Ionen aus der Entladung anzusaugen und durch Wiedervereinigung mit den negativen Ionen zu neutralisieren. Dadurch wird der Gradient der Entladung ohne Mitwirkung der Gefäßwände über den Betrag hinaus erhöht, den er ohne diesen Effekt hätte.

Diesen Effekt möchte ich den „Ionenmanteleffekt" nennen. Offenbar hängt seine Größe ab 1. von der Stromstärke, 2. vom Gasdruck, 3. von der Gasart. Bei größeren Gasdrucken tritt zu ihm der Temperaturmanteleffekt hinzu, der infolge der Aufheizung des Gases ebenfalls zu einer Schlauchbildung führt.

Was den letzten Punkt anlangt, so fehlt der Ionenmanteleffekt bei reinen Edelgasen vollkommen, weil sich bei ihnen überhaupt keine negativen Ionen bilden. Bei trockenem Stickstoff und Wasserstoff ist er mäßig, aber durchaus charakteristisch ausgeprägt. Er steigt über Sauerstoff und Wasserstoff zu den halogenen Gasen, bei denen er so stark ist, daß

die Entladung in einem weiten Gefäß schon bei geringen Drucken in einem ganz engen leuchtenden Schlauch verläuft.

Dieser Ionenmanteleffekt ist demnach die Ursache des prinzipiellen Unterschiedes im Strömungsmechanismus zwischen Edelgasen und Molekülgasen, wobei zu den Edelgasen wohl die Metalldämpfe zu rechnen sind. Mit Hilfe dieses Effektes läßt sich eine ganze Anzahl bisher unerklärter Erscheinungen der Gasentladungen deuten. Um nur ein Beispiel zu nennen: die negative Ladung der Rohrwände einer positiven Säule bremst die Elektronen. Also entstehen in Molekülgasen schon vor der Rohrwand negative Ionen und bilden eine negative Raumladung. Diese schirmt die Rohrwand zum Teil ab und hat zur Folge, daß diese viel weniger wirkt als bei Edelgasen, wo dieser Effekt fehlt. Deshalb gilt für den Gradienten der positiven Säule der Edelgase innerhalb gewisser durchaus plausibler Grenzen[1]):

$$U = \frac{C}{r},$$

in Molekülgasen dagegen:

$$U = \frac{C\,p^{2/3}}{r^{1/3}}.$$

Hier wirkt der Radius des Rohres also aus den angegebenen Gründen nur mit der dritten Wurzel.

Die Beziehung dieses Ionenmanteleffektes zu einer Anzahl verschiedener Erscheinungen der Gasentladung wird zur Zeit in meinem Institut experimentell durch verschiedene Mitarbeiter untersucht. Ich möchte ihren Ergebnissen hier nicht vorgreifen.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927.

Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken. II.

Von **W. v. Meyeren** in Karlsruhe.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934.)

Es werden Versuche über die elektrische Aufzehrung von Helium, Argon und Stickstoff im Druckgebiet von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ mm Hg mitgeteilt. Die Aufzehrung erfolgt in einer früher beschriebenen Glühkathodenröhre mit Ringanode und longitudinalem Magnetfeld. Der Aufzehrungsprozeß läßt sich in einem größeren Druckbereich unter besonderen Bedingungen durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen. In einer Apparatur von 2,05 Liter kann der Druck von Stickstoff in kurzer Zeit von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg auf $6 \cdot 10^{-7}$ mm Hg herabgesetzt werden.

1. Einleitung. Eine frühere Arbeit in dieser Zeitschrift[1]) behandelte Versuche über die elektrische Aufzehrung von Luft und Wasserstoff in einer Glühkathodenröhre besonderer Konstruktion. Zur Erzielung einer starken Gasionisation durch Elektronenstoß war die Anode als Ring ausgebildet. Unter dem Einfluß negativer Wandladungen wurde ein Teil der Elektronen gezwungen, durch den Anodenring mehrere Male hin und her zu laufen (Pendelelektronen). Außerdem befand sich bei vielen Versuchen das Rohr in einem longitudinalen Magnetfeld, welches eine hohe Elektronendichte längs der Achse des Entladungsrohres bewirkte, verbunden mit sehr großen, freien Wegstrecken der Elektronen. Hierdurch findet selbst bei sehr niedrigen Gasdrucken noch eine kräftige Stoßionisation, verbunden mit einer intensiven Gasaufzehrung statt.

Die in I. mitgeteilten Versuche wurden auf drei weitere Gase ausgedehnt, auf Helium, Argon und Stickstoff[2]). Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie die in I. beschriebene. Sie wurde lediglich insofern verbessert, als stets für eine genaue Justierung des Magnetfeldes parallel zur Achse des Elektronenrohres gesorgt wurde. Ferner wurde die Genauigkeit der Druckmessung mit dem Ionisationsmanometer (Telefunken RE 11) erhöht. Der niedrigste, noch genau meßbare Gasdruck betrug:

für Helium: $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ mm Hg,
für Argon: $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ „ „ ,
für Stickstoff: $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ „ „ .

[1]) W. v. Meyeren, ZS. f. Phys. **84**, 531, 1933; im folgenden stets als I. bezeichnet. — [2]) Die benutzten Gase Helium und Argon wurden von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle nochmals gedankt sei. Die Verunreinigungen betrugen weniger als $5\,^0/_{00}$. Der Stickstoff wurde aus reinstem Natriumnitrit hergestellt, sehr sorgfältig gereinigt und mit flüssiger Luft getrocknet.

Auch erwies es sich bei der stark erhöhten Meßgenauigkeit als notwendig, vor jedem Aufzehrungsversuch das Entladungsrohr sehr sorgfältig von adsorbierten Gasresten zu befreien. Dies wurde durch kräftiges Ausheizen im elektrischen Ofen erreicht. Das Rohr wurde etwa eine Stunde lang auf 360° C erhitzt, darauf die Temperatur für kurze Zeit auf 400° C erhöht und dann langsam auf Zimmertemperatur (25° C) abgekühlt.

In I.[1]) wurde ferner beschrieben, daß der Elektronenstrom, und damit auch die Stoßionisation, während des Aufzehrungsprozesses allmählich abnahm. Der Grund hierfür war das Anwachsen der negativen Raumladung bei abnehmendem Druck. Wie bei den früheren Versuchen wurde deshalb auch bei allen im folgenden mitgeteilten der Heizstrom der Glühkathode sorgfältig konstant gehalten. Er betrug stets 1,400 Amp.

Das Volumen der ganzen mit dem Elektronenrohr verbundenen Apparatur betrug 2,05 Liter.

2. *Allgemeine Versuchsergebnisse.* Fig. 1 zeigt den Verlauf der Aufzehrung für die drei Gase. Es ist der Gasdruck (in logarithmischem Maßstab) als Funktion der Zeit aufgetragen. Zur Zeit 0 wurde der Heizstrom der Glühkathode eingeschaltet. Die Spannung zwischen Anode und Kathode betrug immer 800 Volt, der Anfangsdruck $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Bei den Versuchen mit Argon und Stickstoff wurde einmal die Aufzehrung ohne Verwendung des Magnetfeldes gemessen (Kurve 2 bzw. 4), das andere Mal unter dem Einfluß eines Feldes von 240 Gauß[2]) (Kurve 3 bzw. 5). Kurve 1 zeigt die Aufzehrung von Helium bei einer Feldstärke von 240 Gauß. Ohne Magnetfeld konnte für Helium bei einem Anfangsdruck von $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mm Hg eine meßbare Aufzehrung überhaupt nicht festgestellt werden.

3. *Verbleib des aufgezehrten Gases.* Wurde bei der Aufzehrung von Argon und Stickstoff mit Magnetfeld die Elektronenemission plötzlich unterbrochen, so blieb die Druckerniedrigung bestehen, wie es auch bei den Versuchen in I. der Fall war. Wurde jedoch nach erfolgter Aufzehrung das Magnetfeld fortgenommen, die Emission jedoch nicht, so kam das aufgezehrte Gas teilweise wieder zum Vorschein. Denn die Elektronen trafen jetzt auf die Glaswand und befreiten das adsorbierte Gas durch Stoß. Dies zeigt Fig. 2 für Argon. Kurve 1 zeigt die Aufzehrung ohne Magnetfeld, Kurve 2 die Aufzehrung bei einem Felde von 240 Gauß. Nach 30 Minuten wurde das Magnetfeld fortgenommen. Der Gasdruck stieg sofort wieder

[1]) Vgl. I., S. 538. — [2]) Die Angaben der magnetischen Feldstärke beziehen sich immer auf den homogenen Teil des Spulenfeldes.

an, wie es Kurve 3 zeigt, und strebt dem gleichen Grenzwert zu, wie die Kurve 1.

Neben der Erhöhung der Stoßionisation und einer damit verbundenen Steigerung der Gasadsorption verhindert das Magnetfeld also die Befreiung bereits adsorbierten Gases durch Elektronenbombardement.

Wurde nach der Aufzehrung von Helium das Magnetfeld plötzlich abgeschaltet, so kam die gesamte adsorbierte Gasmenge in weniger als einer halben Minute wieder zum Vorschein.

Bei den Versuchen mit Argon und Stickstoff konnte der Teil des Gases, der auch ohne Magnetfeld aufgezehrt wird, nur durch längeres Elektronenbombardement und unter gleichzeitigem Abpumpen der befreiten Gase wieder

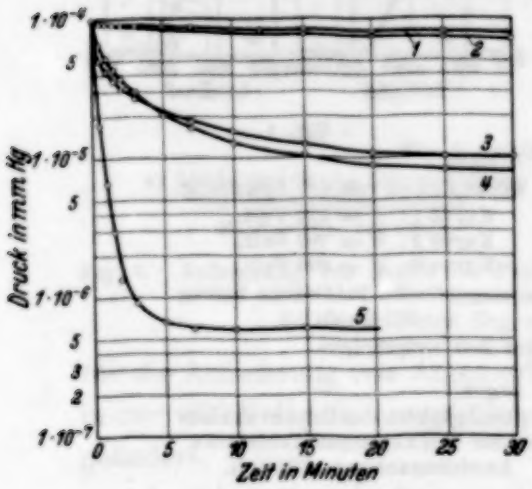


Fig. 1.

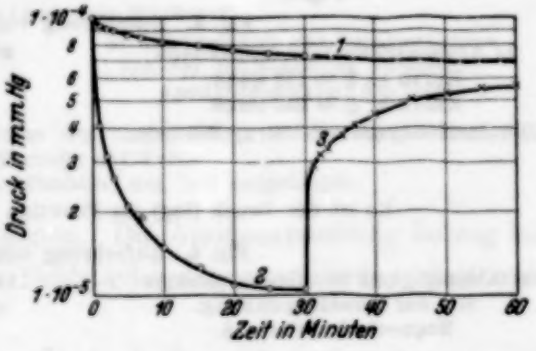


Fig. 2.

Fig. 1. Aufzehrung von Helium, Argon und Stickstoff.
Kurve 1: Helium mit Magnetfeld (240 Gauß). Kurve 2: Argon ohne Magnetfeld. Kurve 3: Argon mit Magnetfeld (240 Gauß). Kurve 4: Stickstoff ohne Magnetfeld. Kurve 5: Stickstoff mit Magnetfeld (240 Gauß). Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Fig. 2. Aufzehrung und Wiedergabe von Argon.
Kurve 1: Aufzehrung ohne Magnetfeld. Kurve 2: Aufzehrung mit Magnetfeld (240 Gauß); nach 30 Minuten wurde das Magnetfeld abgeschaltet. Hierdurch ergab sich Kurve 3: Wiederabgabe des aufgezehrten Gases. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

zurückgewonnen werden, und zwar um so vollständiger, je schneller die Pumpe saugte, so daß der Gasdruck trotz der Gasbefreiung immer möglichst niedrig blieb. Ganz sicher gelang die vollständige Entgasung nur durch kräftiges Ausheizen des Entladungsrohres bei ständigem Abpumpen. Dies gilt vornehmlich für die Aufzehrung von Argon. Bei allen Versuchen mit diesem Gas wurde gefunden, daß die Adsorptionsfähigkeit des Elektronenrohres schnell abnahm, wenn nicht nach jedem Aufzehrungsversuch sehr gründlich ausgeheizt wurde. Erst nach dem Ausheizen ist die frühere Adsorptionsfähigkeit wieder hergestellt.

Diese Ermüdungserscheinung ist bei Stickstoff weniger ausgeprägt, am wenigsten bei Helium.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die Adsorption in Glühkathodenröhren bei sehr niedrigen Drucken (und ohne Verwendung von Gettersubstanzen) auf der Glaswand stattfindet und nicht durch chemische

Fig. 3.

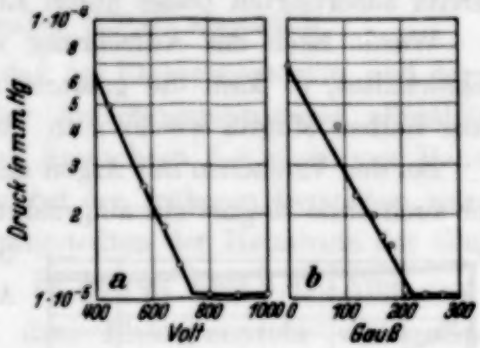


Fig. 4.

Fig. 3. Aufzehrung von Helium.

a) Abhängigkeit vom Magnetfeld.
Kurve 1: $\mathfrak{H} = 173$ Gauß.
Kurve 2: $\mathfrak{H} = 240$ Gauß.
Die Anodenspannung betrug 800 Volt.

b) Abhängigkeit von der Spannung.
Kurve 1: $V = 610$ Volt.
Kurve 2: $V = 700$ Volt.
Kurve 3: $V = 800$ Volt.
Die magnetische Feldstärke betrug 240 Gauß.

Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Fig. 4. Aufzehrung von Argon.

a) Abhängigkeit des Grenzvakuums von der Anodenspannung. Magnetfeld: 240 Gauß.

b) Abhängigkeit des Grenzvakuums von der magnetischen Feldstärke. Anodenspannung: 800 Volt.

Bindung erfolgt, zumal eine solche bei Edelgasatomen sehr unwahrscheinlich ist. Die Gasbefreiung durch Elektronenbombardement läßt auf keine sehr feste Bindung schließen, so daß auch ein tieferes Eindringen des Gases in die Glasoberfläche nicht angenommen werden kann. Am zutreffendsten ist wohl die Vorstellung einer Bindung durch die unbetätigten Oberflächenvalenzen im Sinne Langmuirs[1]).

4. Abhängigkeit der Gasaufzehrung von der Anodenspannung und vom Magnetfeld. Wie in I. für Luft und Wasserstoff, so wurde auch für Helium, Argon und Stickstoff die Abhängigkeit der Adsorption von der Anodenspannung und von der magnetischen Feldstärke bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Fig. 3 bis 5 dargestellt. Für Helium (Fig. 3) besteht nur eine geringe derartige Abhängigkeit, da die Aufzehrung im Vergleich zu Argon und Stickstoff an sich schon klein ist.

Für Argon und Stickstoff sind die Ergebnisse im wesentlichen die gleichen, wie sie für Luft und Wasserstoff in I. mitgeteilt wurden. Bei Stickstoff (Fig. 5) ist die sehr geringe Spannungsabhängigkeit bemerkenswert.

[1]) I. Langmuir, Phys. Rev. **6**, 79, 1915.

Das Grenzvakuum wird um so schneller erreicht, je höher Anodenspannung und magnetische Feldstärke sind. Fig. 6 läßt diesen Befund

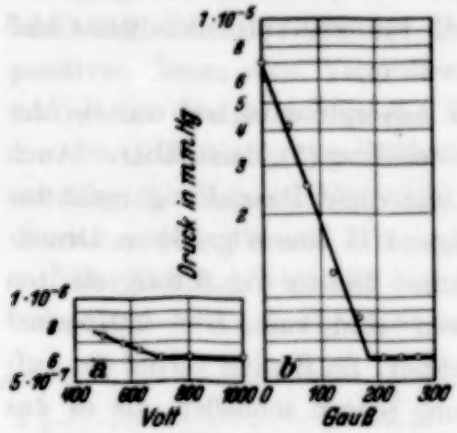


Fig. 5.

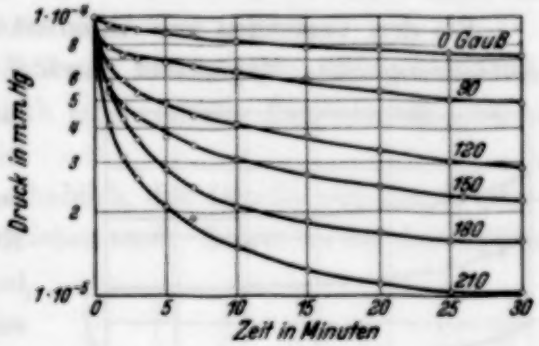


Fig. 6.

Fig. 5. Aufzehrung von Stickstoff.
a) Abhängigkeit des Grenzvakuums von der Anodenspannung. Magnetfeld: 240 Gauß.
b) Abhängigkeit des Grenzvakuums von der magnetischen Feldstärke. Anodenspannung: 800 Volt.

Fig. 6. Aufzehrung von Argon als Funktion der magnetischen Feldstärke bei konstanter Anodenspannung (800 Volt). Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

für die Aufzehrung von Argon erkennen. Die Anodenspannung betrug hier immer 800 Volt, die magnetische Feldstärke dagegen wurde schrittweise geändert.

5. Adsorptionsgleichung. Der Verlauf der Adsorptionskurven läßt erkennen, daß bei jedem Aufzehrungsvorgang der Gasdruck einem bestimmten Grenzwert zustrebt. Es liegt deshalb nahe, den Aufzehrungsvorgang durch folgende Differentialgleichung zu beschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}\,(p - p_g)}{\mathrm{d}\,t} = -K \cdot (p - p_g).$$

Für den Druck p zu einer bestimmten Zeit t folgt hieraus die Exponentialfunktion:

$$p = p_g + (p_a - p_g) \cdot e^{-K \cdot t} \qquad (1)$$

(p_a Anfangsdruck, p_g Grenzdruck, e Basis der nat. Logarithmen, K Adsorptionskonstante). Die Adsorptionskurven von Helium befolgen sehr gut das durch Gleichung (1) dargestellte Gesetz. Fig. 7 zeigt eine solche Kurvenschar für den Druckbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (1) berechnet. Die gemessenen Druckwerte sind eingetragen. Bei allen Versuchen betrug die Anodenspannung 800 Volt, die magnetische Feldstärke 240 Gauß. Die Adsorptionskonstante K betrug für alle Kurven 0,15 sec^{-1}.

Es ergab sich, daß in dem untersuchten Druckbereich die Größe K nur von den elektrischen und magnetischen Bedingungen abhängt. So ist in Fig. 3a für 800 Volt und 173 Gauß $K = 0{,}20\,\text{sec}^{-1}$, in Fig. 3b für 610 Volt und 240 Gauß $K = 0{,}325\,\text{sec}^{-1}$, für 700 Volt und 240 Gauß $K = 0{,}24\,\text{sec}^{-1}$.

Bei den Versuchen mit Argon ist der Adsorptionsverlauf nur bei der Aufzehrung ohne Magnetfeld durch die Gleichung (1) darstellbar. Auch hier gilt diese Darstellung recht befriedigend in einem größeren Druckbereich. Die in Fig. 8 dargestellten Kurven sind mit $K = 0{,}075\,\text{sec}^{-1}$ berechnet. Zu Beginn verlief die Aufzehrung jedoch schneller, als es das

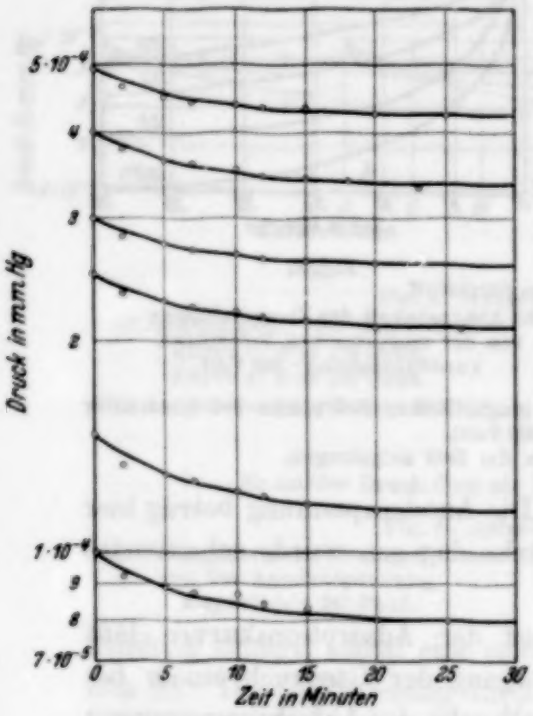


Fig. 7.

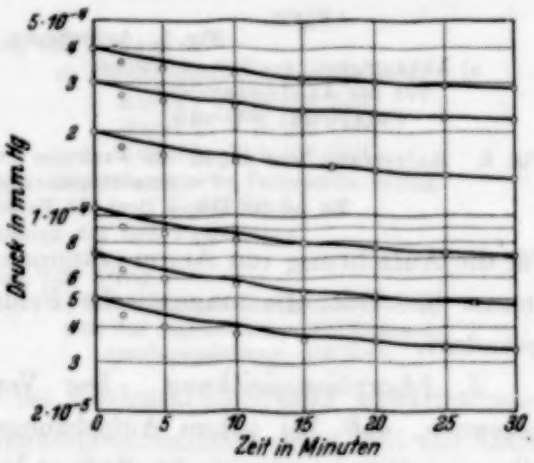


Fig. 8.

Fig. 7. Aufzehrung von Helium mit Magnetfeld (240 Gauß) bei verschiedenen Anfangsdrucken. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Fig. 8. Aufzehrung von Argon ohne Magnetfeld bei verschiedenen Anfangsdrucken. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Exponentialgesetz angibt, da kurz nach dem Einschalten des Kathodenheizstromes eine mehr oder weniger lange Zeit verging, bis sich der Elektronenstrom auf einen konstanten Wert einstellte.

In Fig. 9 ist die Aufzehrung von Argon unter Benutzung eines Magnetfeldes von 240 Gauß bei verschiedenen Anfangsdrucken dargestellt. Diese Adsorptionskurven lassen sich nicht durch eine Exponentialfunktion von der Form der Gleichung (1) darstellen, da die elektrischen Verhältnisse bei der Aufzehrung nicht konstant blieben. Bei konstanter Anodenspannung, konstantem Magnetfeld und Heizstrom änderte sich der Elektronenstrom

ständig mit der Druckabnahme, und zwar nahm er in der gleichen Weise ab, wie es in I., Fig. 9, gezeigt wurde.

Die Druckabnahme war bei der Aufzehrung von Argon mit Magnetfeld so erheblich, daß infolge der Verringerung der durch Stoß gebildeten positiven Ionen eine Vergrößerung der Raumladung im Elektronenrohr und damit eine Abnahme des Elektronenstromes erfolgte.

Die Aufzehrung von Stickstoff läßt sich sowohl ohne, als auch mit Benutzung des Magnetfeldes nicht durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen (Fig. 10 und 11).

Die Druckabnahme ist hier so erheblich, daß Drucke von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-7}$ mm Hg leicht zu erreichen sind. Schon bei der Adsorption

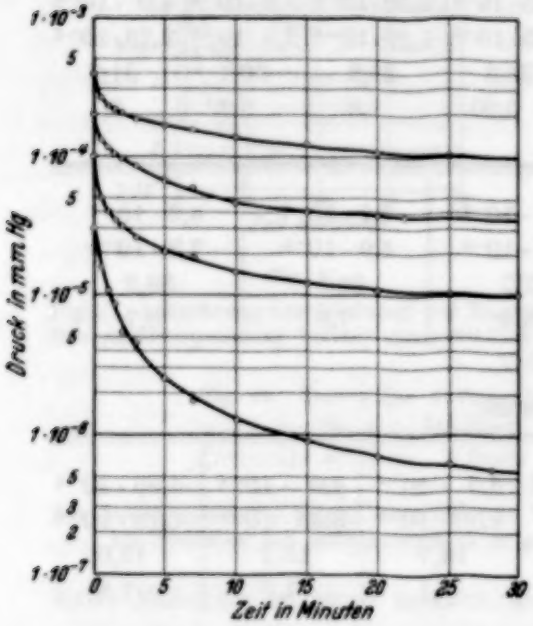


Fig. 9.

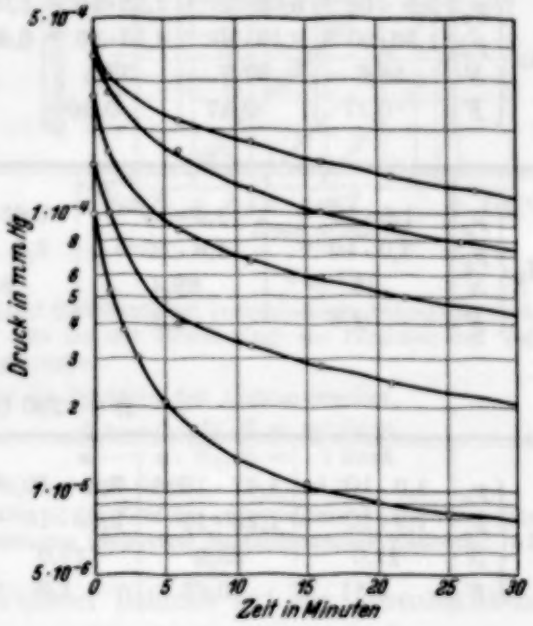


Fig. 10.

Fig. 9. Aufzehrung von Argon mit Magnetfeld (240 Gauß) bei verschiedenen Anfangsdrucken. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Fig. 10. Aufzehrung von Stickstoff ohne Magnetfefd bei verschiedenen Anfangsdrucken. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

ohne Magnetfeld sinkt der Druck so stark, daß der Elektronenstrom bei konstanter Spannung und konstantem Heizstrom unter starken Schwankungen auf etwa die Hälfte abnimmt. Bei Benutzung eines Magnetfeldes von 240 Gauß wird der Elektronenstrom bei Drucken unter $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg kleiner als $2 \cdot 10^{-5}$ Amp. Die Elektronenströme betrugen bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg etwa $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp.

6. Grad der Aufzehrung. Wie die Adsorptionskurven zeigen, sind die Beträge der Aufzehrung für die verschiedenen Gase unter sonst gleichen Be-

dingungen sehr verschieden. Aus den oben mitgeteilten Versuchen wurden die in Tabelle 1 angeführten Größen berechnet. Zu Anfang sind die Versuche ohne Magnetfeld ausgewertet, darunter die Versuche, die bei einer Feldstärke von 240 Gauß ausgeführt wurden.

Tabelle 1.

p_a Anfangsdruck, p_g Grenzdruck, N Betrag des aufgezehrten Gases in %
F Betrag der mit Gas bedeckten Oberfläche des Elektronenrohres in %
Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt, der Glühkathodenheizstrom 1,400 Amp.

$\mathfrak{H} = 0$ Gauß.

Ar	p_a	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$	$7{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
	p_g	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$	$3{,}13 \cdot 10^{-5}$	$4{,}53 \cdot 10^{-5}$	$6{,}83 \cdot 10^{-5}$	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}73 \cdot 10^{-4}$
	N	55,6	37,7	37,5	33,3	36,8	30,1	31,7
	F	0,37	0,47	0,66	0,90	1,8	2,2	3,1

N_2	p_a	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
	p_g	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$7{,}2 \cdot 10^{-5}$
	N	93	89,4	87,2	86,5	83,2
	F	2,3	3,3	6,4	7,8	8,7

$\mathfrak{H} = 240$ Gauß.

He	p_a	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}95 \cdot 10^{-4}$
	p_g	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}13 \cdot 10^{-4}$	$2{,}08 \cdot 10^{-4}$	$2{,}56 \cdot 10^{-4}$	$3{,}35 \cdot 10^{-4}$	$4{,}20 \cdot 10^{-4}$
	N	21,0	23,0	17,0	14,7	16,2	15,0
	F	0,51	0,83	1,0	1,1	1,6	1,8

Ar	p_a	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}05 \cdot 10^{-4}$	$3{,}02 \cdot 10^{-4}$	$3{,}95 \cdot 10^{-4}$
	p_g	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$	$9{,}8 \cdot 10^{-5}$
	N	98,4	89,5	83	80,8	75,2
	F	0,72	2,2	4,2	5,9	7,3

N_2	p_a	$2{,}75 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
	p_g	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	$6{,}05 \cdot 10^{-7}$	$1{,}04 \cdot 10^{-6}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$
	N	99,3	99,3	99,5	99	98,6
	F	0,67	2,4	4,6	7,5	9,5

In der jeweils ersten Horizontalreihe ist der Druck zu Anfang des Adsorptionsvorganges eingetragen (p_a), in der zweiten Reihe der Grenz-

druck (p_a), in der dritten Reihe der Betrag der aufgezehrten Atome bzw. Moleküle in Prozenten (N), in der vierten Reihe derjenige Betrag der inneren Oberfläche des Entladungsrohres in Prozenten (F), der vom adsorbierten Gas bedeckt wird, wobei angenommen wird, daß die aufgezehrten Atome

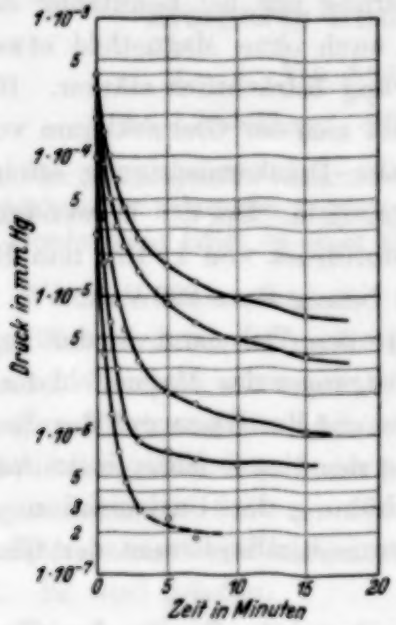


Fig. 11.

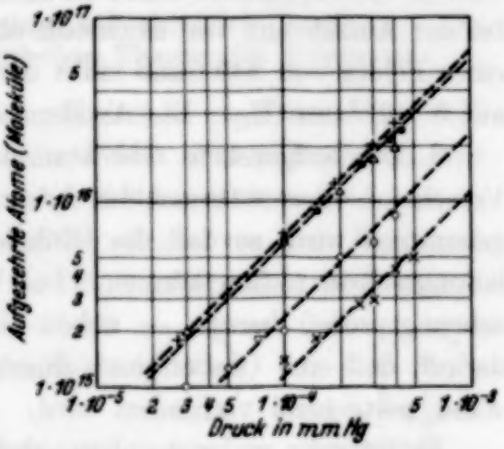


Fig. 12.

Fig. 11. Aufzehrung von Stickstoff mit Magnetfeld (240 Gauß) bei verschiedenen Anfangsdrucken. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Fig. 12. Betrag der Aufzehrung als Funktion des Anfangsdruckes.
×——×: He, $\mathfrak{H}$ = 240 Gauß. △——△: Ar, $\mathfrak{H}$ = 240 Gauß.
○——○: Ar, $\mathfrak{H}$ = 0 Gauß. ●——●: N_2, $\mathfrak{H}$ = 0 Gauß.
+——+: N_2, $\mathfrak{H}$ = 240 Gauß.
Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt. Es ist die Zahl der aufgezehrten Atome (Moleküle) als Funktion des Anfangsdruckes aufgetragen (doppelter logarithmischer Maßstab).

bzw. Moleküle in einer monomolekularen Schicht auf der Glasoberfläche angeordnet sind. Die gesamte innere Oberfläche des Entladungsrohres betrug 100 cm^2.

Fig. 12 zeigt, wie die aufgezehrte Gasmenge vom Anfangsdruck p_a abhängt. Es ist die Zahl der adsorbierten Atome (Moleküle) als Funktion des Anfangsdruckes p_a aufgetragen, und zwar beide Koordinaten im logarithmischen Maßstab. Die einzelnen Punkte liegen für jedes Gas — bei gleicher Anodenspannung und gleichem Magnetfeld — recht befriedigend auf einer Geraden, die unter 45° zur Abszissenachse verläuft, d. h. der Betrag der Aufzehrung ist proportional dem Anfangsdruck.

Zusammenfassung.

1. Es wird die elektrische Aufzehrung von Helium, Argon und Stickstoff im Druckgebiet von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bis $1 \cdot 10^{-7}$ mm Hg untersucht. Die

Aufzehrung erfolgt in einer Glühkathodenröhre mit ringförmiger Anode, teils unter Benutzung eines longitudinalen Magnetfeldes.

2. Für Helium ist eine geringe Aufzehrung nur bei Benutzung des Magnetfeldes zu beobachten. Argon wird auch ohne Magnetfeld etwas aufgezehrt. Mit Magnetfeld ist die Aufzehrung beträchtlich stärker. Bei einem Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg läßt sich ein Grenzvakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg erreichen. Etwa die gleiche Druckerniedrigung erfolgt bei der Aufzehrung von Stickstoff ohne Magnetfeld. Bei der Verwendung eines Feldes von 240 Gauß sinkt der Stickstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg auf $6 \cdot 10^{-7}$ mm Hg. Die Anodenspannung betrug stets 800 Volt.

3. Das aufgezehrte Gas kommt zum großen Teil dann wieder zum Vorschein, wenn während des Adsorptionsvorganges das Magnetfeld fortgenommen wird, so daß die Glühelektronen auf die Glaswand des Entladungsrohres treffen können. Die Wirkung des Magnetfeldes beim Aufzehrungsprozeß beruht — neben einer Erhöhung der Gasionisation — darauf, daß eine Gasbefreiung durch Elektronenbombardement der Glaswand weitgehend verhindert wird.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das aufgezehrte Gas an der Glasoberfläche durch Adsorption im Sinne Langmuirs gebunden wird.

4. Für die Aufzehrung von Helium, Argon und Stickstoff besteht im wesentlichen die gleiche Abhängigkeit von der Spannung und der magnetischen Feldstärke, wie sie in I. für Luft und Wasserstoff mitgeteilt ist.

5. Der Adsorptionsverlauf läßt sich dann durch eine einfache Exponentialfunktion mit negativem Adsorptionskoeffizienten darstellen, wenn während der Aufzehrung die magnetischen und elektrischen Bedingungen (Anodenspannung, Elektronenstrom) konstant bleiben. Diese Darstellung gilt in einem größeren Druckbereich für die Aufzehrung von Helium mit Magnetfeld und von Argon ohne Magnetfeld.

6. Es wird berechnet, wieviel des anfänglich vorhandenen Gases durch die elektrische Entladung beseitigt wird.

In dem untersuchten Druckbereich wird durch das adsorbierte Gas nur ein kleiner Teil der Oberfläche des Entladungsrohres mit einer monomolekularen Schicht bedeckt.

Die Aufzehrung ist proportional dem Anfangsdruck.

Karlsruhe (Baden), im Juli 1934.

Elektrische Spitzenwirkungen bei sphärischen Leitern atomarer und subatomarer Größe.

Von **Aug. Upmark** in Lund.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. August 1934.)

Unter im nachfolgenden beschriebenen Umständen findet Gleichgewicht zwischen ungleichnamig geladenen Leitern statt, ohne daß sich diese berühren. Die Erscheinung führt zu einer elektrostatischen Theorie des Atombaues.

Wenn ein makroskopischer sphärischer Leiter in ein elektrisches Feld eingeführt wird, nimmt er das Potential des Feldes in dem Punkt an, mit dem sein Zentrum zusammenfällt. Wird er wieder aus dem Feld herausgezogen, führt er keine Ladung mit, sondern ist wie vor dem Einführen elektrisch neutral. Ganz anders verhält er sich, wenn er mit einer genügend langen leitenden Spitze versehen ist. Durch die Spitze nimmt er Elektrizität aus dem Felde auf. Er wird geladen.

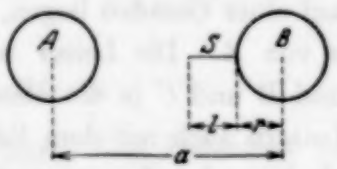


Fig. 1.

Sei A, Fig. 1, ein isolierter sphärischer Leiter, der die Ladung $+E$ erhalten hat, und B ein von Anfang an ungeladener ähnlicher Leiter, der mit einer Spitze S versehen ist. Der Halbmesser von B sei gleich r, die Länge der Spitze gleich l und der Zentrumabstand zwischen A und B gleich a.

B nimmt die Ladung $+e$ durch die Spitze auf. Die Ladung von A wird dadurch gleich $E-e$. Das Feld setzt sich in jedem Punkt aus dem Feld von B und demjenigen von A zusammen. In dem Punkt, wo die Spitze endet, ist das Potential von B gleich e/r und dasjenige von A gleich $\frac{E-e}{a-(r+l)}$. Das Potential des Punktes ist also

$$P = \frac{e}{r} + \frac{E-e}{a-(r+l)}. \tag{1}$$

Dieses Potential erhält auch die Spitze und somit auch B.

Aus den Beobachtungen ist weiter hervorgegangen, daß die Spitze S um so kürzer sein kann, je kleiner der Halbmesser von B ist. Nun wissen wir aber, daß materielle Teilchen atomarer und subatomarer Größe ohne weiteres aus einem elektrischen Feld Elektrizität aufnehmen. Man benutzt ja oft eine Flamme, um den elektrischen Zustand der Atmosphäre zu bestimmen. Die Flamme zeichnet sich durch elektrische Spitzenwirkungen aus. Dies kann nicht auf irgendeiner Spitze der Flamme selbst beruhen.

Eine runde Flamme hat dieselbe Wirkung. Überdies leitet die Flamme nicht metallisch, sondern elektrolytisch. Die Spitzenwirkungen müssen daher auf die verschiedenen Teilchen der Flamme zurückgeführt werden. Diese haben aber keine Spitzen. Wir können sagen, daß bei einem Leiter der genannten Größenordnung jeder Punkt seiner Oberfläche als Spitze dient. Selbstverständlich nimmt der Leiter die Ladung in dem Punkt seiner Oberfläche auf, außerhalb dessen das Feld sein größtes Potential hat. Sei B ein solcher Leiter. Wenn also in (1) l gleich Null angenommen wird, lautet die Gleichung:

$$P = \frac{e}{r} + \frac{E-e}{a-r}. \tag{2}$$

Wir nehmen nun an, daß wir drei sphärische isolierte Leiter atomarer oder noch kleinerer Größe haben, A, B und C, von denen A die Ladung $+2E$ und jeder der anderen die Ladung $-E$ erhalten hat. Wir lassen sie alle auf einer Geraden liegen, A in der Mitte und B und C im Zentrumabstand a von A. Die Leiter nehmen Feldelektrizität auf, A die Menge $-2e$ und B und C je die Menge $+e$. Selbstverständlich muß bei so kleinen Leitern auch mit dem Raum der Ladungen gerechnet werden, die zugleich als leitend aufzufassen sind. Der Halbmesser von A und seiner Ladung sei gleich R und derjenige von B und C mit ihren Ladungen gleich r. Wenn die Potentiale der Leiter mit P_A, P_B und P_C bezeichnet werden, so ist

$$P_A = \frac{2(E-e)}{R} - \frac{2(E-e)}{a-R},$$

$$P_B = P_C = -\frac{E-e}{r} + \frac{2(E-e)}{a-r} - \frac{E-e}{2a-r}.$$

Wir setzen

$$a = m\,R = n\,r. \tag{3}$$

Vorstehende Gleichungen lauten dann:

$$P_A = \frac{2m(E-e)}{a}\left[1 - \frac{1}{m-1}\right], \tag{4}$$

$$P_B = P_C = -\frac{n(E-e)}{a}\left[1 - \frac{2}{n-1} + \frac{1}{2n-1}\right]. \tag{5}$$

Die Differentiation der Potentiale nach a ergibt:

$$-\frac{dP_A}{da} = \frac{2m(E-e)}{a^2}\left[1 - \frac{1}{m-1}\right], \tag{6}$$

$$-\frac{dP_B}{da} = -\frac{dP_C}{da} = -\frac{n(E-e)}{a^2}\left[1 - \frac{2}{n-1} + \frac{1}{2n-1}\right]. \tag{7}$$

Die Größe der zwischen A und B, bzw. A und C wirksamen Kraft ist also:

$$K = \frac{-2m(E-e)^2}{a^2}\left[1-\frac{1}{m-1}\right] = \frac{-2n(E-e)^2}{a^2}\left[1-\frac{2}{n-1}+\frac{1}{2n-1}\right]. \quad (8)$$

$e = E$ macht $K = 0$. Das würde aber eine vollständige Entladung der Leiter bedeuten. Wir schließen daher diesen Fall aus und nehmen $e < E$ an.

In Übereinstimmung mit dem Coulombschen Gesetz ist K den Elektrizitätsmengen von A und B bzw. von A und C direkt proportional und dem Quadrat des Zentrumabstandes a umgekehrt proportional. Der Koeffizient

$$m\left[1-\frac{1}{m-1}\right] = n\left[1-\frac{2}{n-1}+\frac{1}{2n-1}\right] \quad (9)$$

ist aber nur für $m = \frac{3+\sqrt{5}}{2} = 2{,}6\bar{2}$ und $n = 3{,}2\bar{9}$ wie in der gewöhnlichen Formel gleich 1.

Aus Vorstehendem ergibt sich:

1. $m = 2$ macht $n = \frac{3+\sqrt{5}}{2} = 2{,}62$ und $K = 0$.

Es findet weder Anziehung noch Abstoßung statt. Die Potentiale der Leiter sind alle gleich Null. Aus (3) berechnet sich

$$r = 0{,}76\,R.$$

Die Ladungen der Leiter berühren also einander nicht, da bei Berührung $r = R$ sein würde.

2. $m > 2$ macht $n > 2{,}62$. K wird dann negativ, d. h. *B und C werden von A angezogen.* Das Potential von A ist positiv und das Potential von B und C negativ.

3. $m < 2$ macht $n < 2{,}62$. K wird positiv, d. h. *B und C werden von A abgestoßen.* Das Potential von A ist negativ und das Potential von B und C positiv.

Bei $a = 2\,R = 2{,}62\,r$ befinden sich also die Leiter im Gleichgewicht und ihre Potentiale sind alle gleich Null. Jede Änderung der Lage von B und C in der Richtung von oder nach A erfordert eine äußere Kraft und ruft demnach Reaktionskräfte hervor.

Wenn bei $a = 2\,R$ A festgehalten und das eine der äußeren Teilchen, z. B. C, demselben etwas genähert wird, so werden A und B negativ elektrisch und A mehr als B. Das muß zur Folge haben, daß sich B von A entfernt, wodurch B mehr negativ und A weniger negativ elektrisch wird als zuvor. Als A und B gleiches Potential erhalten haben, findet Gleichgewicht zwischen diesen Teilchen statt. Wenn B fortfährt, sich von A

zu entfernen, so würde eine Potentialdifferenz zwischen A und B eintreten, wodurch B von A angezogen werden müßte. Wegen der Trägheit überschreitet zwar B mehr oder weniger die Gleichgewichtslage, wird aber wieder zurückgezogen und gerät auf diese Weise in Schwingungen.

Wenn umgekehrt C von A etwas entfernt wird, so erhalten A und B positive Potentiale und A ein größeres Potential als B. Dadurch nähert sich B dem Teilchen A, bis beide gleiches Potential erhalten haben. Fährt man fort, C von A zu entfernen, so wird zuletzt B von A aufgefangen. Wird dann C losgelassen, zieht AB dieses Teilchen bis zur Berührung an, und es entsteht ein neues neutrales System, ABC. Die Feldladungen fallen in diesem System weg. Wenn aber A aus kondensierter positiver Elektrizität besteht, was z. B. mit einem Wasserstoffkern oder einem Positron der Fall ist, und B und C aus kondensierter negativer Elektrizität, so hält das System jedoch zusammen.

Das Gleichgewicht eines Systems wie ABC bei $a = 2R = 2{,}62\,r$ würde nicht sehr stabil sein. Ein einfacher Stoß an das eine oder andere Teilchen würde bewirken können, daß sowohl B als C von A aufgefangen würden. Selbstverständlich wird die Stabilität größer, wenn sich mehrere Teilchen um das Zentralteilchen herum gruppieren. In einer früheren Arbeit[1]), die durch die Entdeckung des Positrons neue Aktualität erhalten hat, sind einige Beispiele der Gleichgewichtsbedingungen eines neutralen Systems angeführt, wenn ein fingiertes, aus positiver Elektrizität bestehendes Teilchen A von 4, 6, 8, 12 und 20 Elektronen umgeben ist. Die Elektronen liegen in den Ecken der platonischen Figuren, des Tetraeders, des Oktaeders, des Hexaeders, des Ikosaeders und des Dodekaeders, mit A im Zentrum. Das Verhältnis r/R (s. oben) ist in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Zahl der Elektronen	r/R	Zahl der Elektronen	r/R
4	0,58	12	0,38 [2])
6	0,50	20	0,33
8	0,42		

Da die Elektronen im Abstand $a = 2R$ von A liegen, findet in keinem Falle Berührung zwischen der Feldladung von A und denjenigen der Elektronen statt.

[1]) Aug. Upmark, Eine elektrostatische Theorie des Atombaues. Lund, A.-B. Ph. Lindstedts Univ.-Bokhandel, 1927. S. 21—23. — [2]) Genau dasselbe Resultat wird erhalten, wenn die Elektronen in den Mittelpunkten der Kanten eines Oktaeders oder Würfels liegen.

Bei gleichem Wert von a müssen die Elektronen, wenn sie auf den Raum rings um A verteilt sind und sich im Gleichgewicht befinden, offenbar in gerader Anzahl vorhanden sein, da sie alle gleiche Lagen einnehmen müssen, und dies mit einer ungeraden Anzahl nicht möglich ist. Aber selbst wenn ihre Anzahl gerade ist, können sie nicht immer denselben Wert von a erhalten. 10 Elektronen z. B. müssen sich in zwei Schichten zerlegen, von denen die eine 8 oder 6 und die andere 2 bzw. 4 Elektronen enthält. Die Zerlegung ist also: $10 = 8 + 2$ oder $10 = 6 + 4$. Im ersten Falle liegen die 2 Elektronen einander und 2 Würfelflächen gerade gegenüber, während im zweiten Falle die 4 Elektronen in den Ecken eines regulären Tetraeders und in 4 Oktanten des Oktaeders liegen müssen. Nur dadurch werden die Elektronen derselben Schicht von denjenigen der anderen Schicht gleich beeinflußt. Jede Schicht hat dann ihren eigenen Wert von a.

Wenn es eine größere Menge von Elektronen gibt, ist einzusehen, daß diese auf mehrere Schichten verteilt sein müssen. Da sie nun alle beim Gleichgewicht das Potential Null haben sollen, muß die positive Feldladung jedes Elektrons in einer äußeren Schicht größer als in einer inneren sein.

Von den im vorstehenden beschriebenen fingierten Atomen kommen wir mit einem kurzen Schritt zu den wirklichen Atomen. Nach der Rutherfordschen Hypothese soll das Wasserstoffatom einen aus positiver Elektrizität bestehenden Kern, das Proton, und ein Elektron enthalten. Das Proton soll dieselbe Elektrizitätsmenge wie das Elektron haben, aber eine rund 1800mal größere Masse. Nach der Entdeckung des Positrons, das auch aus positiver Elektrizität besteht, kann diese Hypothese nicht mehr aufrechterhalten werden. Das Positron hat, soviel man noch weiß, etwa dieselbe Masse und Elektrizitätsmenge wie das Elektron. Dies bedeutet, daß gleiche Elektrizitätsmengen auch gleiche Massen haben müssen, was übrigens schon a priori selbstverständlich erscheint. Die neue Hypothese von Curie-Joliot, nach der das Proton aus einem Neutron und einem Positron bestehen soll, ist komplizierter als die Rutherfordsche und gleich unbefriedigend. Ich komme hierauf in meinem nächsten Aufsatz zurück. Wenn der Wasserstoffkern positive Elektrizität ist, was kaum bezweifelt werden kann, so muß das Atom eine solche Menge von Elektronen enthalten, daß ihre gesamte Masse der Masse des Kerns gleich ist. Beim Aufstellen meiner elektrostatischen Theorie bin ich auch von dieser Voraussetzung ausgegangen.

Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die im ganzen Temperaturgebiet gültig ist.

Von **H. Ludloff**, zur Zeit in Leipzig.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934.)

Auf Grund der Erkenntnis, daß sich die Energiewerte eines Ferromagneten vollständig analog verhalten wie die Energiewerte eines van der Waalsschen Gases, das der Bose-Statistik genügt, läßt sich ein Schema aufstellen, das für hohe Temperaturen in die Heisenbergsche, für tiefe Temperaturen in die Blochsche Theorie des Ferromagnetismus übergeht und auch im mittleren Temperaturgebiet der beiden Curiepunkte eine befriedigende Darstellung des Magnetisierungsverlaufs gestattet. — § 1. Aufstellung der freien Energie dieses Modells. Diskussion des Magnetisierungsverlaufs § 2 für hohe Temperaturen, § 3 für tiefe Temperaturen, § 4 für das Gebiet der Curie-Punkte. § 5. Ausblick auf Verallgemeinerungen. § 6. Anhang.

§ 1. Die Ableitung der Magnetisierungsfunktion ferromagnetischer Körper ist bereits mehrfach Gegenstand quantentheoretischer Untersuchungen gewesen[1])[2]). Hierbei wurde ein Modell des Ferromagneten zugrunde gelegt, bei dem jedes Atom des Gitters ein Valenzelektron mit zugehörigem Spin besitzt, der bezüglich einer vorgegebenen Richtung nach rechts oder links orientiert sein kann; nach resultierenden Spin-Impulsen geordnet, läßt sich die Gesamtheit der Gitterterme in Termsysteme zerlegen. Durch Berechnung der Termschwerpunkte dieser Systeme werden in Heisenbergs Theorie besonders die Magnetisierungsverhältnisse bei hohen Temperaturen erfaßt. Der Magnetisierungsverlauf bei tiefen Temperaturen erfordert eine detailliertere Behandlung der quantenmechanischen Grundgleichungen des Ferromagnetismus, die von F. Bloch erfolgreich in Angriff genommen wurde. — In diesem Zusammenhang scheint es wünschenswert, ein Schema aufzufinden, das die Blochsche und die Heisenbergsche Darstellung als Grenzfälle umfaßt und auch im mittleren Temperaturgebiet der beiden Curie-Punkte experimentell zu bestätigende Aussagen enthält.

Als Ausgangspunkt der Untersuchung dienen die Slater-Blochschen Gleichungen des festen Körpers, welche, wie Bloch gezeigt hat[2]), für kleine Energien Näherungslösungen zulassen, die eine relativ einfache und anschauliche Deutung des komplizierten Sachverhalts ermöglichen. Für ein Termsystem, das durch das resultierende magnetische Moment $(2r-N)\mu$ charakterisiert ist, wo r die Zahl der rechts gerichteten Spinimpulse und N

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928. — [2]) F. Bloch, ebenda **61**, 206, 1929.

die Gesamtzahl der Atome bedeutet (μ ist das Bohrsche Magneton), lassen sich die Eigenwerte schreiben in der Form:

$$\varepsilon = 2I \cdot \sum_{i=1}^{r} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{N} k_i\right) \sim I \cdot \sum_{i=1}^{r} \left(\frac{2\pi k_i}{N}\right)^2,$$

wo I das Austauschintegral und k_i Quantenzahlen sind, und die Eigenfunktionen in der Form:

$$\psi(f_1 \dots f_r) = e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + \dots k_r f_r)},$$

wo $f_1 \dots f_r$ die Koordinaten der Rechtsspins im Gitter bedeuten. Dieses Resultat besagt, daß die Eigenwerte und Eigenfunktionen des magnetischen festen Körpers sich in dieser Näherung darstellen lassen wie die eines idealen Gases, das der Einstein-Bose-Statistik genügt; die Individuen dieses Gases sind die rechts- bzw. linksgerichteten Spine mit der Masse $M = \frac{\hbar^2}{2Ia^2}$. Dieses einfache und anschauliche Ergebnis ist, wie gesagt, nur für die tief gelegenen Eigenwerte gültig; auch die hieraus gezogenen Folgerungen beschränken sich daher auf tiefe Temperaturen, für die sich ein $T^{3/2}$-Gesetz der Magnetisierung ableiten läßt.

Um nun den Magnetisierungsverhältnissen im ganzen Temperaturgebiet gerecht zu werden, scheint der Versuch lohnend, das obige einfache Bild des Spingases in möglichst übersichtlicher Form zu verallgemeinern. Als naheliegende Verallgemeinerung bietet sich die Annahme dar, daß das erwähnte Spingas in Wirklichkeit nicht ein ideales, sondern ein van der Waalssches Gas ist, für das aber wiederum die Einstein-Bose-Statistik gelten soll. In der Tat wird die Annahme von van der Waals-Kräften zwischen den Spinen nahegelegt, wenn man den Typus der Spin-Wechselwirkungskräfte näher ins Auge faßt. Zunächst werden die Spine in geringen Entfernungen sich abstoßen müssen, da es niemals vorkommen soll, daß zwei Spine sich innerhalb eines Würfels von der Kantenlänge der Gitterkonstanten zusammen aufhalten. (G solche Würfel sollen längs der Kante, $G^3 = N$ Würfel im ganzen Ferromagneten liegen.) Andererseits werden in größeren Entfernungen sich die Spine anziehen infolge der Austauschwechselwirkung, welche sogar eine teilweise Komplexbildung der Spine zur Folge hat[1]). Man wird daher, wie bei der kinetischen Ableitung der van der Waals-Gleichung, die Abstoßungskräfte dadurch berücksichtigen, daß man die Spinmolekeln mit einem Eigenvolumen umgibt, und andererseits für größere Entfernungen ein Anziehungspotential zwischen den Spins ansetzen, das der Anzahl der Spine oder ihrer Dichte proportional ist.

[1]) Vgl. hierzu H. Bethe, ZS. f. Phys. **71**, 205, 1931.

Da das Anziehungspotential gleichzeitig mit der kinetischen Energie ε_{klm} der Spine verschwinden muß, damit die Gesamtenergie niemals negativ wird[1]), so ergibt sich als natürlicher Ansatz für die Energie einer Spinmolekel $\varepsilon_{klm}\left(1-c\frac{r}{N}\right)$, wo c ein noch zu bestimmender Parameter ist. Die Abstoßungskräfte werden dadurch berücksichtigt, daß das gesamte r Spinmolekeln zu Verfügung stehende Volumen nicht mehr proportional N ist, sondern infolge der Eigenvolumina nur mehr proportional $(N-br)$ zu setzen ist. Dabei wird man von vornherein annehmen können, daß die Konstante b den Wert 1 besitzt, da ja eben für eine Spinmolekel nur $N-r$ Plätze zur Verfügung stehen, wenn schon r Spinmolekeln vorhanden sind. Die endgültige Bestimmung aber wird so erfolgen, daß die Konstanten b und c dazu verwandt werden, um das Verhalten des Spingases bei hohen Temperaturen in Einklang mit Heisenbergs Schwerpunktstheorie zu bringen. — Eine weitere Forderung, die an das Problem zu stellen ist, ist die, daß bei Abwesenheit eines äußeren Feldes die Rechts- und Linksspine gleichberechtigt sein müssen, oder daß das Problem symmetrisch ist bezüglich $r = N/2$. Gerade die Erfüllung dieser Forderung, welche erst eigentlich die beschränkte Gültigkeit der Blochschen Betrachtungsweise ($r \ll N$) aufhebt, ist naturgemäß eine notwendige Vorbedingung, um das charakteristische Verschwinden der Magnetisierung von einem bestimmten Temperaturpunkt an ableiten zu können, wie es dem Verhalten der Magnetisierung oberhalb des Curie-Punktes entspricht (siehe Fig. 1).

Um die gewünschten Magnetisierungsgrößen ableiten zu können, ist es unser nächstes Ziel, unter Berücksichtigung der genannten Forderungen die freie Energie des Problems aufzustellen. Die bekannten Formeln der Bose-Einstein-Statistik ergeben für die freie Energie eines Spingases von r Rechtsspinen und $N-r$ Linksspinen bei Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes H den folgenden Ausdruck:

$$F=\frac{1}{2}\left\{kT\left(1-b\frac{r}{N}\right)\sum_{k,l,m}\ln\left(1-e^{-\gamma_1-\frac{I\left[\left(2\sin\frac{2\pi}{G}k\right)^2+\left(2\sin\frac{2\pi}{G}l\right)^2+\left(2\sin\frac{2\pi}{G}m\right)^2\right]\left(1-c\frac{r}{N}\right)}{kT}}\right)-\gamma_1\cdot kT\cdot r\right.$$

$$\left.+kT\left(1-b\left(1-\frac{r}{N}\right)\right)\sum_{k,l,m}\ln\left(1-e^{-\gamma_2-\frac{I\left[\left(2\sin\frac{2\pi}{G}k\right)^2+\left(2\sin\frac{2\pi}{G}l\right)^2+\left(2\sin\frac{2\pi}{G}m\right)^2\right]\left(1-c\left(1-\frac{r}{N}\right)\right)}{kT}}\right)-\gamma_2\cdot kT\cdot(N-r)\right\}+\mu(N-2r)H. \quad (1)$$

[1]) Vgl. hierzu den Satz von E. Teller, ZS. f. Phys. **62**, 102, 1930.

Hier sind γ_1 und γ_2 Lagrangesche Parameter[1]), die so gewählt werden müssen, daß F als Funktion von ihnen ein Minimum wird.

Den für bestimmte Werte von H und T sich einstellenden Wert von r erhält man, indem man verlangt, daß F auch als Funktion von r ein Minimum sein soll; also

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_1} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma_2} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial r} = 0, \tag{2}$$

woraus γ_1, γ_2 und r als Funktionen von T und H und damit die Magnetisierungsfunktion sich berechnen lassen.

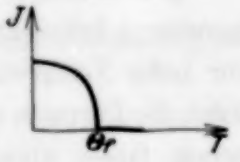


Fig. 1.

Explizit lauten die Gleichungen (2), wenn man $\frac{2\pi}{G} k = \xi, \ldots$ setzt und die Summen in Integrale verwandelt, folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(1 - b \cdot \frac{r}{N}\right) \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\gamma_1 + \frac{4I[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(1 - c\frac{r}{N}\right)}{kT}} - 1} = \frac{r}{N},\\
&\left(1 - b\left(1 - \frac{r}{N}\right)\right) \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\gamma_2 + \frac{4I[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(1 - c\left(1 - \frac{r}{N}\right)\right)}{kT}} - 1} = \frac{N-r}{N}
\end{aligned}\right\}$$

und

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{b}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot \ln\left(1 - e^{-\gamma_1 - \frac{4I[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(1 - c\frac{r}{N}\right)}{kT}}\right)\\
&-\frac{c}{N}(N - br) \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi d\xi\, d\eta\, d\zeta \frac{\frac{4I}{kT}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]}{e^{\gamma_1 + \frac{4I}{kT}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(1 - c\frac{r}{N}\right)} - 1} - \gamma_1\\
&+\frac{b}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot \ln\left(1 - e^{-\gamma_2 - \frac{4I}{kT}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(1 - c\left(1 - \frac{r}{N}\right)\right)}\right)\\
&+\frac{c}{N}(N - b(N-r)) \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi d\xi\, d\eta\, d\zeta \frac{\frac{4I}{kT}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]}{e^{\gamma_2 + \frac{4I}{kT}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(1 - c\left(1 - \frac{r}{N}\right)\right)} - 1} + \gamma_2\\
&\qquad - \frac{4\mu H}{kT} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Über diese Bestimmung der freien Energie vgl. W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

Es soll nun dazu übergegangen werden, an Hand der drei obigen transzendenten Gleichungen die Magnetisierungsfunktion für tiefe, für mittlere und für hohe Temperaturen gesondert zu diskutieren.

§ 2. Zunächst soll das Verhalten unseres Spingases bei hohen Temperaturen betrachtet werden. Da die Zählweise der Einstein-Bose-Statistik für hohe Temperaturen in die der Boltzmann-Statistik übergeht, werden auch die Formeln unseres Bose-Einstein-Spingases in die eines Boltzmannschen Gases übergehen müssen, wie es in der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus verwandt wird. Für hohe Temperaturen darf in erster Näherung die Energie einer Spinmolekel $\varepsilon_{klm} = 0$ gesetzt werden, so daß die Formeln (3) folgende einfache Gestalt annehmen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial F}{\partial \gamma_1} = 0\colon\ \frac{N-br}{e^{\gamma_1}-1} - r = 0;\ \ \frac{1}{e^{\gamma_1}-1} = \frac{r}{N-br},\\
&\frac{\partial F}{\partial \gamma_2} = 0\colon\ \frac{N-b(N-r)}{e^{\gamma_2}-1} - (N-r) = 0;\ \ \frac{1}{e^{\gamma_2}-1} = \frac{N-r}{N-b(N-r)},\\
&\frac{\partial F}{\partial r} = 0\colon\ \frac{b}{2}\{-[\ln(1-e^{-\gamma_1}) + \ln(1-e^{-\gamma_2})]\} - \frac{1}{2}(\gamma_1-\gamma_2) = \frac{2\mu H}{kT}
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

und wenn man entwickelt:

$$\left.\begin{aligned}
&\gamma_{1(2)} = \gamma_0 + \gamma'_{1(2)}\colon\\
&\frac{b}{2}\left\{-\left[\ln(1-e^{-\gamma_0}) + \frac{1}{e^{\gamma_0}-1}\cdot\gamma'_1\right]\right.\\
&\qquad\left.+\left[\ln(1-e^{-\gamma_0}) + \frac{1}{e^{\gamma_0}-1}\cdot\gamma'_2\right]\right\} - \frac{1}{2}(\gamma'_1-\gamma'_2) = \frac{2\mu H}{kT},
\end{aligned}\right\} \quad (4a)$$

oder

$$\left.\begin{aligned}
&(-\gamma'_1+\gamma'_2) = \frac{4\mu H}{kT}\cdot\frac{e^{\gamma_0}-1}{e^{\gamma_0}-1+b};\ \ -\gamma'_1 = \gamma'_2 = \frac{2\mu H}{kT}\cdot\frac{e^{\gamma_0}-1}{e^{\gamma_0}-1+b}.
\end{aligned}\right\}$$

Wie man sieht, ist für $H = 0$ $\gamma_1 = \gamma_2$ und damit $r = N - r = N/2$. Die Magnetisierung ist also für verschwindendes Feld gleich Null — so lange diese Näherung gilt; für kleine H darf man also entwickeln $r = N/2 + \varepsilon$ und erhält aus der ersten bzw. zweiten Gleichung:

$$\frac{1}{e^{\gamma_0}-1} \pm \left\{\frac{e^{\gamma_0}}{(e^{\gamma_0}-1)^2}\cdot\left(\frac{e^{\gamma_0}-1}{e^{\gamma_0}-1+b}\right)\right\}\frac{2\mu H}{kT}$$

$$= \frac{\frac{1}{2}}{1-\frac{b}{2}} \pm \frac{\varepsilon}{N}\left\{\frac{1}{1-\frac{b}{2}}\left(1+\frac{b/2}{1-\frac{b}{2}}\right)\right\}.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{e^{\gamma_0}-1} = \frac{1}{2-b};\\ &J = 2\varepsilon\mu = \frac{4\mu^2 H}{kT} N\left(1-\frac{b}{2}\right)^2 \left\{\frac{e^{\gamma_0}}{(e^{\gamma_0}-1)^2}\left(\frac{e^{\gamma_0}-1}{e^{\gamma_0}-1+b}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Gemäß der Langevinschen Theorie muß das Curiesche Gesetz folgen:

$$J = 2\varepsilon\mu = \frac{N\mu^2 \cdot H}{kT}. \quad (5a)$$

Dies wird, wie oben schon erwähnt, erreicht für den Wert $b = 1$, den wir für das Folgende zugrunde legen.

Die obigen Betrachtungen sollen nunmehr auch in der nächsten Näherung durchgeführt und dann mit den Resultaten der Heisenbergschen Schwerpunktsmethode verglichen werden. Es wird jetzt also nicht mehr $\varepsilon_{klm} = 0$ gesetzt, sondern die Entwicklung der freien Energie bis zum ersten Gliede in ε_{klm}/T berücksichtigt. — Um das Verhalten der Magnetisierung in möglichst übersichtlicher Weise zu bestimmen, wird man die drei Bestimmungsgleichungen nach kleinen Feldstärken entwickeln: Setzt man

$$\frac{F}{kTN} = \Phi\left(\gamma_1\gamma_2\frac{r}{N}\right) + \frac{\mu H}{kT}\left(1-2\frac{r}{N}\right),$$

so hat man:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_1}\right)_{\gamma_2\frac{r}{N}} = 0; \qquad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_1}\right)_{\gamma_1=\gamma_0,\,\gamma_2=\gamma_0,\,\frac{r}{N}=\frac{1}{2}} = 0,\\ &\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_2}\right)_{\gamma_1\frac{r}{N}} = 0; \qquad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_2}\right)_{\gamma_2=\gamma_0,\,\gamma_1=\gamma_0,\,\frac{r}{N}=\frac{1}{2}} = 0,\\ &\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\left(\frac{r}{N}\right)}\right)_{\gamma_1\gamma_2} - \frac{2\mu H}{kT} = 0; \qquad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\left(\frac{r}{N}\right)}\right)_{\gamma_1=\gamma_0,\,\gamma_2=\gamma_0,\,\frac{r}{N}=\frac{1}{2}} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Infolgedessen kann man entwickeln:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_1}\right)_{\gamma_0,\,1/2} + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_1^2}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot f_1 + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_1\,\partial\varrho}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot\eta = 0,\\ &\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_2}\right)_{\gamma_0,\,1/2} + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_2^2}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot f_2 + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_2\,\partial\varrho}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot\eta = 0,\\ &\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varrho}\right)_{\gamma_0,\,1/2} + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varrho\,\partial\gamma_1}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot f_1 + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_2\,\partial\varrho}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot f_2\\ &\qquad + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varrho^2}\right)_{\gamma_0,\,1/2}\cdot\eta = \frac{2\mu H}{kT}, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wo

$$\gamma_1 = \gamma_1 - \gamma_0, \quad \gamma_2 = \gamma_2 - \gamma_0, \quad \frac{r}{N} = \varrho, \quad \eta = \varrho - \frac{1}{2}$$

ist. Also:

$$\gamma_1 = -\left(\frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \varrho}}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1^2}}\right)_{\gamma_0, 1/2} \cdot \eta, \qquad \gamma_2 = -\left(\frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_2 \partial \varrho}}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_2^2}}\right) \cdot \eta.$$

Unter Benutzung der beiden letzten Gleichungen ergibt sich:

$$\left\{-\frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho\, \partial \gamma_1}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1^2}\right)} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho\, \partial \gamma_2}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_2^2}\right)} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho^2}\right\} \cdot \eta = 2 \cdot \frac{\mu H}{k T}$$

und

$$J = 2 \cdot N \cdot \eta \cdot \mu = \frac{2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}}{-\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho\, \partial \gamma}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho^2}\right)\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}\right)} \cdot \frac{N \mu^2 H}{k T}. \tag{8}$$

Für Φ setzt man eine Entwicklung nach Θ/T an und erhält:

$$\Phi = \frac{1}{2}\left\{(1-\varrho)\left[\ln(1-e^{-\gamma_1}) + \frac{\Theta}{T}\frac{(1-c\varrho)}{e^{\gamma_1}-1} \cdot \lambda\right] + \varrho\left[\ln(1-e^{-\gamma_2}) + \frac{\Theta}{T}\frac{(1-c(1-\varrho))}{e^{\gamma_2}-1} \cdot \lambda\right]\right\}, \tag{9}$$

wo

$$\Theta = \frac{J}{k}$$

und

$$\lambda = \frac{1}{\pi^3}\int_0^{\pi}\int\int\int \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{d}\zeta\, [(2\sin\xi)^2 + (2\sin\eta)^2 + (2\sin\zeta)^2]$$

ist. Hieraus folgt, wenn man nur Größen erster Ordnung in Θ/T berücksichtigt:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1^2}\right)_{\gamma_1 = \gamma_0} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_2^2}\right)_{\gamma_2 = \gamma_0} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}\right) = -\frac{1}{2}, \\ &\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho\, \partial \gamma_1}\right)^2 = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho\, \partial \gamma_2}\right)^2 = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho\, \partial \gamma}\right)^2 = 1 - \frac{\Theta}{T} \cdot \lambda\, c, \\ &\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varrho^2}\right) = \frac{\Theta}{T} \cdot 2 \cdot \lambda \cdot c. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Nun ist $\lambda = 6$, so daß hier λ mit Z, der Zahl der Nachbarn im Atomgitter, übereinstimmt.

Man erhält somit für die Magnetisierung:

$$J = \frac{N\mu^3 H}{kT\left[1 - c\left\{\lambda \cdot \frac{\Theta}{T} - \frac{1}{2}\left(2\frac{\Theta}{T}\lambda\right)\cdot\frac{1}{2}\right\}\right]} = \frac{N\mu^3 H\left(1 + cZ\cdot\frac{\Theta}{T}\cdot\frac{1}{2}\right)}{kT}. \tag{11}$$

Nach der Heisenbergschen Theorie aber ergibt sich der paramagnetische Curie-Punkt $\Theta_{par} = \Theta \cdot \frac{Z}{2}$; man erhält also aus unseren Rechnungen das bekannte Curie-Weisssche Gesetz, wenn man $c = 1$ setzt, was von nun an geschehen soll. — Es ist bemerkenswert, daß sich das Curie-Weisssche Gesetz nur dadurch ergibt, daß die van der Waalsschen c-Kräfte eingeführt wurden; das Analoge wird sich bei der Bestimmung des Termschwerpunktes ergeben, dessen Berechnung wir uns jetzt zuwenden wollen. Der Mittelwert der Energie eines Systems von r Teilchen ergibt sich aus der freien Energie F dieses Systems mittels der Formel

$$\overline{E} = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right). \tag{12}$$

Geht man von dem obigen Ausdruck (9) für die freie Energie aus, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_1} = 0: \quad \frac{1}{e^{\gamma_1} - 1} &= \frac{r}{N - r} + \frac{\Theta}{T}\left(1 - c\frac{r}{N}\right)\frac{rN}{(N-r)^2}\cdot\lambda, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_2} = 0: \quad \frac{1}{e^{\gamma_2} - 1} &= \frac{N - r}{r} + \frac{\Theta}{T}\left(1 - c\left(1 - \frac{r}{N}\right)\right)\frac{N(N-r)}{r^2}\ \lambda. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Unter Benutzung dieser Gleichungen folgt für den temperaturabhängigen Teil der freien Energie (9):

$$\Phi' = \frac{1}{2}\cdot\frac{\Theta}{T}\cdot\lambda\left[\left(1 - c\frac{r}{N}\right)\left(r - \frac{rN}{N - 2r}\right) + \left(1 - c\left(1 - \frac{r}{N}\right)\right)\left(N - r - \frac{N(N-r)}{2r - N}\right)\right], \tag{14}$$

und damit für die mittlere Energie:

$$\overline{E} = I \cdot \lambda \left\{ N - c \frac{r^2 + N^2 - N r}{N} \right\}$$

$$= I \cdot \lambda \left\{ - \frac{c \cdot m^2}{N} + \frac{N^2 + c\left(-N^2 + \frac{N^2}{4}\right)}{N} \right\}, \tag{15}$$

wo $m = N/2 - r$ die magnetische Quantenzahl ist.

Dies Resultat zeigt, daß für $c = 0$ $\overline{E} = I \cdot \lambda \cdot N$ ist, ganz unabhängig von m und damit von der Temperatur. Dies ist auch evident, da ohne van der Waals-Kräfte die Energie der Rechtsspine und Linksspine gleich ist und damit die Summe der Energien von $N - r$ Rechts- und r Linksspinen immer gleich $I \cdot \lambda \cdot N$ sein muß. Hierdurch ist jetzt auch verständlich, daß das Weisssche Glied im Curie-Weisschen Gesetz nur für $c \neq 0$ herauskommt. Bei Berücksichtigung der van der Waals-Kräfte ergibt sich eine Abhängigkeit des Termschwerpunktes von m, der mit dem Wert der Heisenbergschen Theorie übereinstimmt, falls wiederum $c = 1$ gesetzt wird. Der Heisenbergsche Wert ist nämlich proportional $- \Theta_p \cdot 2 m^2/N$, was wieder mit dem Obigen identisch ist, wenn man $\lambda = Z$ setzt.

§ 3. Als nächster Punkt sei der Fall tieferer Temperaturen ins Auge gefaßt. Hier ist es erlaubt, im Ausdruck (3) für die Energie

$$\varepsilon_{klm} = I (k^2 + l^2 + m^2) \frac{4 \pi^2}{G^2}$$

und für die obere Grenze anstatt π ∞ zu setzen.

Beachtet man noch, daß nach dem oben Gesagten $b = c = 1$ gesetzt werden muß, so nehmen die Bestimmungsgleichungen folgende einfache Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\, \mathrm{d}u}{e^{\gamma_1 + u} - 1} &= \varrho\, (1 - \varrho)^{1/2}, \\ \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\, \mathrm{d}u}{e^{\gamma_2 + u} - 1} &= (1 - \varrho)\, (\varrho)^{1/2}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wo die Hilfsgröße

$$u = \frac{\Theta}{T} (k^2 + l^2 + m^2) \frac{4 \pi^2}{G^2} (1 - \varrho)$$

$$\text{bzw.} = \frac{\Theta}{T} (k^2 + l^2 + m^2) \frac{4 \pi^2}{G^2} \cdot \varrho$$

gesetzt ist. Ferner lassen sich nunmehr in der dritten Gleichung die zweiten Integrale auf die ersten zurückführen, so daß

$$-\frac{1}{(1-\varrho)^{3/2}}\cdot\frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{u^{3/2}\,du}{e^{\gamma_1+u}-1}+\frac{1}{\varrho^{3/2}}\cdot\frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{u^{3/2}\,du}{e^{\gamma_2+u}-1}$$
$$=(\gamma_1-\gamma_2)\,4\pi^2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{3/2}+4\mu H\cdot 4\pi^2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{3/2}. \qquad (16\,a)$$

Im Temperaturgebiet unterhalb des Curie-Punktes reicht es bereits aus, den einfachsten Fall $H=0$ zu diskutieren. Dann fällt in der dritten Gleichung die rechte Seite fort, und den drei Gleichungen wird genügt durch $\gamma_1=\gamma_2=\gamma=0$. Für diesen Parameterwert nämlich nimmt jedes der beiden vorkommenden Integrale einen kontinuierlichen Bereich von Werten zwischen einem endlichen Grenzwert und ∞ an (siehe Fig. 2).

Dies wird ersichtlich, wenn man vom Integral zur Summe übergeht und für einen der Summanden $u=-\gamma$ wählt, so daß dieser Summand unendlich wird. Für diesen Zweck muß in der Summe γ als negative endliche Zahl gewählt werden. Beim Übergang zum Integral läßt man dann γ gegen Null konvergieren. Daher wird das Integral für $\gamma \geqq 0$ einem endlichen Grenzwert zustreben, für $\gamma \leqq 0$ aber divergieren, also im Punkt $\gamma=0$ ein ganzes Kontinuum von Werten zwischen dem genannten Grenzwert und ∞ annehmen können.

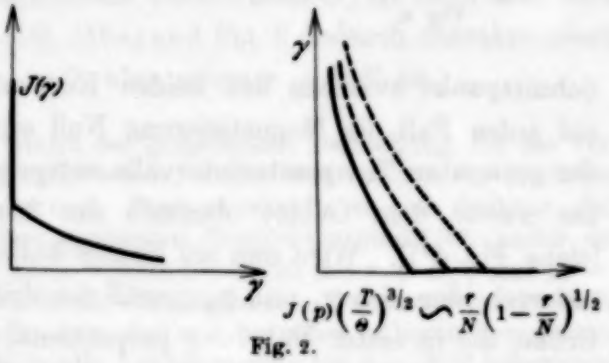


Fig. 2.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sieht man sofort, daß die letzte Gleichung erfüllt ist für beliebige Werte von r zwischen 0 und N. Die beiden ersten Gleichungen geben $r\,(T)$ und damit die Magnetisierungsfunktion $(N-2r)\,\mu$, die an Hand einer graphischen Darstellung erläutert sei (siehe Fig. 3). In Fig. 3 ist auf der linken Seite gemäß der ersten Gleichung γ als Funktion von r aufgetragen für verschiedene Werte von T, wie es sich durch Vermittlung der Fig. 2 ergibt; auf der rechten Seite der Fig. 3 ist γ als Funktion von $N-r$ aufgetragen durch Spiegelung der ersten Funktion an $r=N/2$, wie es aus der zweiten Gleichung hervorgeht. Da bei vor-

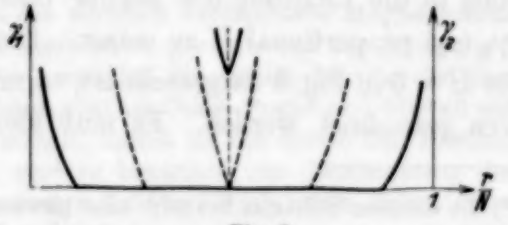


Fig. 3.

gegebenem T/Θ zwei Gleichungen zwischen γ und r zu erfüllen sind, liefert der Schnittpunkt beider Kurven das gesuchte γ und r; man sieht, daß innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes der „Schnittpunkt" der beiden Kurven hier eine Gerade auf der r-Achse ist; dies bedeutet, daß in diesem Falle die Magnetisierung zwischen $(N/2 - r)$ und $(-N/2 + r)$ jeden Wert annehmen kann, da kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, welches eine Magnetisierungsrichtung bevorzugt. Mit wachsender Temperatur wird die Länge der Schnittgeraden immer kleiner werden. Von einem bestimmten Temperaturpunkt an aber ergibt sich ein wirklicher

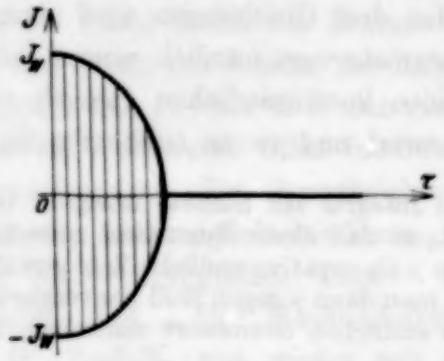


Fig. 4.

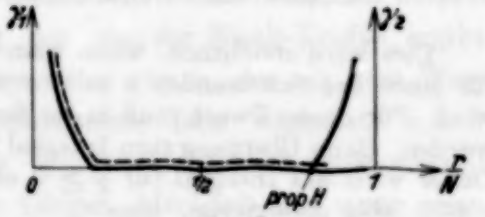


Fig. 5.

Schnittpunkt zwischen den beiden Kurven, der bei $r = N/2$ liegt, also auf jeden Fall die Magnetisierung Null ergibt (siehe Fig. 3). Das erste der genannten Temperaturintervalle entspricht also dem Gebiet unterhalb, das zweite dem Gebiet oberhalb des ferromagnetischen Curie-Punktes [siehe Fig. 4[1])]. Wird nun ein kleines äußeres Magnetfeld hinzugefügt, so unterscheiden sich γ_1 und γ_2 gemäß der dritten Gleichung um eine kleine Größe, die in erster Näherung proportional H ist. Je nachdem die Feldrichtung in die Richtung der Rechts- oder Linksspine fällt, ist $\gamma_1\,(\gamma_2) = 0$ und $\gamma_2\,(\gamma_1)$ proportional H zu setzen. Sucht man die analoge Darstellung, die für $H = 0$ in Fig. 3 dargestellt ist, so müssen jetzt die γ_1 — (bzw. γ_2 —)-Kurven gezeichnet werden. Es muß also die eine der beiden Kurven in

[1]) In diesem Schema besteht eine gewisse Analogie zwischen ferromagnetischem Curiepunkt einerseits und kritischer Temperatur andererseits. Ersterer ist charakteristisch für den Übergang vom ferro- zum paramagnetischen Gebiet, letzterer für den Übergang von der Flüssigkeit zur Dampfphase, der bekanntlich durch die van der Waalssche Zustandsgleichung besonders gut erfaßt wird. Unterhalb der kritischen Temperatur findet sich je nach den äußeren Bedingungen ein verschiedenes Verhältnis der beiden Phasen „gasförmig-flüssig"; unterhalb des Curiepunktes findet sich je nach der Richtung des Magnetfeldes ein verschiedenes Verhältnis der beiden Phasen „Rechtsspine — Linksspine".

Fig. 3 um ein kleines Stück proportional H vertikal verschoben werden, infolgedessen ergibt sich ein definierter Schnittpunkt der beiden Kurven auf der linken oder rechten Seite der Figur, der ganz nahe bei den Extremwerten $(N/2 - r)$ und $(-N/2 + r)$ liegt (siehe Fig. 5). Diese Extremwerte sind naturgemäß Funktionen von T und H und bilden die Magnetisierungskurve unterhalb des Curie-Punktes.

Für die tiefsten Temperaturen ergibt sich aus den ersten beiden Gleichungen, da dort $r \ll N$ gesetzt werden kann, $\frac{r}{N}$ $\left(\text{bzw. } \frac{N-r}{N}\right)$ proportional $(T/\Theta)^{3/2}$, also für die Magnetisierung dasselbe $T^{3/2}$-Gesetz wie bei Bloch.

Mit zunehmender Temperatur tritt eine weitere monotone Abnahme der Magnetisierung ein, die schließlich am ferromagnetischen Curie-Punkt verschwindet.

§ 4. Um die Magnetisierung in der Nähe des Curie-Punktes quantitativ diskutieren zu können, müssen die bei tiefen Temperaturen gemachten Einschränkungen fallen gelassen und die ursprünglichen Gleichungen erörtert werden. Der ferromagnetische Curie-Punkt Θ_f ist nach dem oben Gesagten in den Gleichungen (16), (16a) und Fig. 3 dadurch charakterisiert, daß für $H = 0$ noch $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$, aber schon $r = N/2$ ist.

Diese Behauptung, die an Hand der graphischen Darstellung für die verkürzten Gleichungen (16) aufgestellt wurde, mußte erst an den ausführlichen Gleichungen (3) nachgewiesen werden. Denn es wäre ja an sich denkbar, daß die drei Gleichungen (3) an dem genannten Temperaturpunkt Θ_f außer der Lösung $r = N/2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ noch weitere Lösungen mit $r \neq N/2$ und $\gamma_i \neq 0$ besitzen könnten; dann aber würde die eben definierte Temperatur nicht mehr der ferromagnetische Curie-Punkt sein, der erst bei einer höheren Temperatur erreicht würde, bei der schließlich alle Schnittpunkte bei $r = N/2$ zusammenrücken würden, so daß erst dann die wirklich beobachtete Magnetisierung verschwände. Im Anhang wird nun ausführlich gezeigt, daß die genannte Lösung bei $T = \Theta_f$, $r = N/2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ wirklich die einzige Lösung der drei transzendenten Gleichungen ist. Man kann also am Curie-Punkt und überall unterhalb des Curie-Punktes $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ setzen; damit ist die dritte der Bestimmungsgleichungen automatisch erfüllt, und es brauchen zur Bestimmung des Magnetisierungsverlaufs nur noch die ersten beiden Gleichungen diskutiert werden.

In der Umgebung unterhalb des Curie-Punktes muß man nach $r - N/2 = \varepsilon$ und $\Theta_f - T$ entwickeln. Bei dieser Entwicklung ist davon Gebrauch zu machen, daß die freie Energie für $H = 0$, Φ, wie aus (1) hervorgeht, die Gestalt hat:

$$\Phi(\gamma_1 \gamma_2 \varepsilon) = g(\gamma_1, \varepsilon) + g(\gamma_2, -\varepsilon).$$

Infolgedessen lassen sich die beiden noch übrigbleibenden Bestimmungsgleichungen, wenn man $\frac{\varepsilon}{N} = \eta$ und $\frac{\Theta_f - T}{\Theta_f} = \vartheta$ einführt, schreiben in der Form:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_1} = 0 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_1}\right)_{\substack{\gamma_1 = 0 \\ \eta = 0 \\ T = \Theta_f}} &+ \eta\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta}\right) + \frac{1}{2}\eta^2\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta^2}\right) + \vartheta\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \vartheta}\right) \\ &+ \eta\,\vartheta\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta \partial \vartheta}\right) + \frac{1}{2}\vartheta^2 \cdot \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \vartheta^2}\right) + \cdots \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_2} = 0 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_2}\right)_{\substack{\gamma_1 = 0 \\ \eta = 0 \\ T = \Theta_f}} &- \eta\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta}\right) + \frac{1}{2}\eta^2\left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta^2}\right) + \vartheta\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \vartheta}\right) \\ &- \eta \cdot \vartheta \cdot \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta \partial \vartheta}\right) + \frac{1}{2}\vartheta^2 \cdot \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \vartheta^2}\right) + \cdots\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Da für $T = \Theta_f$: $\eta = 0$ ist, muß gelten:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_1}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma = 0}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_2}\right) = \left(\frac{\partial g}{\partial \gamma}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma = 0}} = 0, \quad (18)$$

was die Bestimmung des ferromagnetischen Curie-Punktes Θ_f liefert. Zur Bestimmung von Θ_f ergibt sich also nach (3):

$$\frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta}{e^{\frac{4\Theta}{\Theta_f}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\frac{1}{2}} - 1} - 1 = 0. \quad (19)$$

Wie im Anhang ausführlich gezeigt wird, ergibt sich hieraus als Wurzel

$$\frac{\Theta_f}{\Theta} = 2{,}8.$$

In (17) müssen ebenso wie die ersten Glieder auch die Summen der übrigen Glieder verschwinden. In der Nachbarschaft des Curie-Punktes könnte man daran denken, nur die niedrigsten, linearen Potenzen in η und ϑ zu berücksichtigen. Dann müßte gleichzeitig erfüllt sein:

nach (17_1): $$\eta = \vartheta \frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \vartheta}\right)}{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta}\right)} \quad (20_1)$$

nach (17_2): $$\eta = \vartheta \frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \vartheta}\right)}{\left(-\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta}\right)} \quad (20_2)$$

Der Koeffizient von ϑ müßte also in (20_1) und (20_2) denselben Wert haben; außerdem müßte er, wie bereits für tiefe Temperaturen auf S. 752 auseinandergesetzt ist, zwischen zwei Extremwerten das ganze Kontinuum von Zwischenwerten annehmen können (siehe Fig. 6). Um nachzuprüfen, ob diese Forderung erfüllbar ist, muß man zusehen, welchen Wertebereich die beiden Differentialquotienten für $\gamma = 0$ annehmen. Es ist:

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \vartheta}\right]_{\substack{\gamma=0 \\ \eta=0 \\ T=\Theta_f}} \sim -\frac{1}{\pi^3}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{e^{\gamma + \frac{4\Theta}{\Theta_f}[\sin^2\xi+\sin^2\eta+\sin^2\zeta]^{\frac{1}{2}}}\,[\sin^2\xi+\sin^2\eta+\sin^2\zeta]}{\left(e^{\gamma + \frac{4\Theta}{\Theta_f}[\sin^2\xi+\sin^2\eta+\sin^2\zeta]^{\frac{1}{2}}}-1\right)^2}\,\frac{2\Theta}{\Theta_f}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta. \quad (21)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \eta}\right]_{\substack{\gamma=0 \\ \eta=0 \\ T=\Theta_f}} \sim \frac{1}{\pi^3}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{e^{\gamma + \frac{4\Theta}{\Theta_f}[\sin^2\xi+\cdots]^{\frac{1}{2}}}\,[\sin^2\xi+\cdots]\cdot 4\Theta}{\left[e^{\gamma + \frac{4\Theta}{\Theta_f}[\sin^2\xi+\cdots]^{\frac{1}{2}}}-1\right]^2\cdot\Theta_f}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta - 4. \quad (22)$$

Wenn man sich von positiven Werten aus $\gamma = 0$ nähert sowie $T = \Theta_f$, $\eta = 0$, streben die Integrale gegen die Grenzwerte: $(21) \to -1{,}4$; $(22) \to 2{,}7 - 4$, wie im Anhang ausführlich gezeigt wird. Nähert man sich von negativen Werten aus $\gamma = 0$, so werden beide Integrale wegen der oben besprochenen Singularität divergieren. Also wird das ganze Wertekontinuum $-1{,}4 \ldots -\infty$ für (21) und $-1{,}3 \ldots +\infty$ für (22) angegenommen. Mithin hat der Quotient der Differentialquotienten, der den Koeffizienten von ϑ ausmacht, den Wertebereich $-\infty$ bis -0 und $+1$ bis $+\infty$, hingegen fehlt in diesem Kontinuum der Bereich von $+1$ bis 0. Da also der Koeffizient von ϑ das verlangte Wertekontinuum nicht annehmen kann, muß die Grundannahme unzulässig sein, und es müssen höhere Potenzen, insbesondere die quadratische Potenz von η in unsere Betrachtung hinzugenommen werden. Dann ist es zur Kompatibilität der oberen und unteren Gleichung notwendig, daß die Glieder

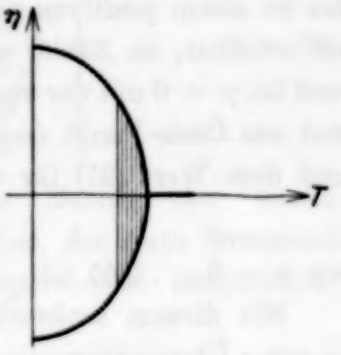


Fig. 6.

$$\eta \cdot \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \eta} + \eta \cdot \vartheta \cdot \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \eta \, \partial \vartheta}$$

verschwinden, oder daß

$$\vartheta = -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \eta}}{\dfrac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \partial \eta \partial \vartheta}}$$

ist für kleine Werte von ϑ. Dieser Quotient muß also ein Kontinuum von Werten zwischen 0 und einem kleinen positiven Grenzwert annehmen können. Diese Forderung ist infolge des oben besprochenen singulären Verhaltens der Differentialquotienten bei $\gamma = 0$ durchaus erfüllbar. Denn der Zähler des Quotienten kann, wie erwähnt, z. B. den Wertebereich $+1{,}3$ bis $-1{,}3$ haben, während der Nenner analog von einem endlichen Grenzwert bis ∞ laufen kann; ferner wird der Nenner bei $\gamma = 0$ mit einer höhe en, der dritten Potenz divergieren wie der Zähler.

Somit müssen wir setzen:

$$\eta^2 = \vartheta \cdot 2 \cdot \frac{-\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \vartheta}}{\dfrac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma_1 \, \partial \eta^2}}$$

Dies bedeutet ein senkrechtes Einlaufen der Magnetisierungskurve am ferromagnetischen Curie-Punkt. Bezüglich des Koeffizienten von ϑ in (23) ist zu verlangen, daß er, gemäß der Fig. 6, ein Wertekontinuum von 0 bis zu einem positiven noch zu berechnenden Grenzwert durchläuft. Dies ist erfüllbar, da Zähler und Nenner des Quotienten positive Größen sind und bei $\gamma = 0$ mit der zweiten bzw. dritten Potenz divergieren. Der Nenner hat am Curie-Punkt (siehe Anhang) den Wert $+7{,}2$, es ergibt sich also mit dem Wert (21) für den Zähler:

$$\eta = \sqrt{\vartheta} \cdot p, \tag{24}$$

wo $p = 0 \ldots 0{,}65$ ist.

Mit diesem senkrechten Verlauf der Magnetisierungskurve ist man in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen (siehe J. H. van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932) und mit der Weissschen Theorie.

Was die experimentell gemessene Temperaturdifferenz $\Theta_p - \Theta_f$ anlangt, so ergeben sich nach Forrer je nach dem Material Werte zwischen 15^0 bis 40^0; theoretisch erhält man, da $3\Theta \sim 1000^0$ sein soll, für dieselbe Temperaturdifferenz ungefähr 65^0, was als befriedigende Übereinstimmung angesehen werden kann.

Schließlich sei noch der Verlauf der Suszeptibilität im Temperaturgebiet der Curie-Punkte berechnet[1]). In die Formel (8) müssen die numerischen Werte der Differentialquotienten $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}$, $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}$ und $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma \, \partial \eta}$ an dem be-

[1]) Für die Durchführung dieser numerischen Rechnung habe ich Herrn cand. phil. Oertel zu danken.

trachteten Temperaturpunkt eingesetzt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in den Differentialquotienten sowohl $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_0$ wie auch T vorkommt, wobei γ_0 und T durch die Relation $\frac{\partial \Phi(\gamma_0, T)}{\partial \gamma} = 0$ verbunden sind. Am ferromagnetischen Curie-Punkt selbst ergibt sich per Definitionen, daß $\gamma_0 = 0$ ist für $T = \Theta_f$; am paramagnetischen Curie-Punkt, der bei $\Theta_p = 3\Theta$ liegt, ergibt die Bedingungsgleichung $\gamma_0 = 0{,}004$. Mit diesen Werten für γ_0 und Θ_p ergibt sich an den beiden Curie-Punkten:

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } \Theta_f = 2{,}8\,\Theta\text{:} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2} = -\infty, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = +0{,}65, \\ &\text{für } \Theta_p = 3\,\Theta\text{:} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2} = -11, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = +0{,}6, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma\, \partial \eta} = -0{,}7. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Für die Suszeptibilität läßt sich schreiben, nach Division von Zähler und Nenner durch $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}$:

$$\chi = \frac{4\,\mu^2 N}{k\,T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \cdot - 2\,\frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta\, \partial \gamma}\right)^2}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}}\right]}. \tag{26}$$

Am ferromagnetischen Curie-Punkt kann im Nenner der zweite Summand gegen den ersten vernachlässigt werden, der erste Summand ergibt (siehe Anhang) wegen der oben besprochenen Singularität bei $\gamma = 0$ den Wertebereich $+0{,}7 \ldots + \infty$.

Also erhält man

$$\chi_{\Theta_f} \sim \frac{N\,\mu^2}{k\,\Theta} \cdot q_f,$$

wo $q_f = 2{,}9 \ldots \infty$ ist (siehe Fig. 7).

Am paramagnetischen Curie-Punkt ergibt sich:

$$\chi_{\Theta_p} \sim \frac{N\,\mu^2}{k\,\Theta} \cdot q_p,$$

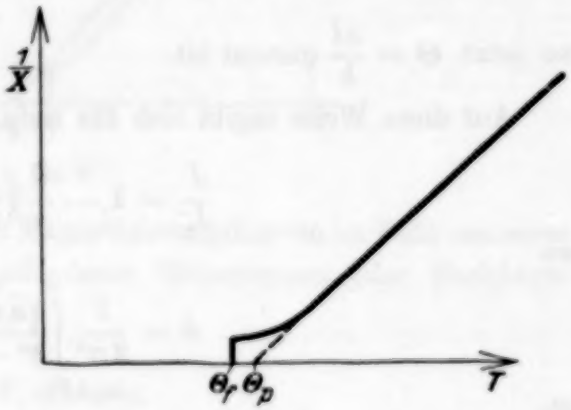


Fig. 7.

wo $q_p = 2{,}2$ ist. Trägt man also wie üblich $1/\chi$ als Funktion von T auf (siehe Fig. 7), so ergibt sich ein langsamer Anstieg von $1/\chi$ bereits vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Curie-Punkt, wie sich auch durch Berechnung des Tangentenwinkels von χ bei Θ_f direkt zeigen läßt.

Experimentell dürfte die reziproke Suszeptibilität bei Θ_f direkt verschwinden.

§ 5. Diese Überlegungen sollen nun noch auf den Fall mehrerer (z) Elektronen pro Atom ausgedehnt werden. Wie die Untersuchung von Møller[1]) zeigt, lassen sich hier die Energien einer Spinmolekel schreiben in der Form

$$\varepsilon_{klm} = z \cdot I \cdot (k^2 + l^2 + m^2) \frac{4\pi^2}{G^2}.$$

Die freie Energie unseres Problems nimmt dann folgende Gestalt an:

$$F = \frac{1}{2} k T \Big\{ \Big(1 - \frac{r}{Nz}\Big) \sum_{klm} \ln\Big(1 - e^{-\gamma_1 - \frac{zI}{kT}(k^2+l^2+m^2)\frac{4\pi^2}{G^2}\left(1-\frac{r}{Nz}\right)}\Big) - \gamma_1 \cdot r + \frac{r}{Nz} \sum_{klm} \ln\Big(1 - e^{-\gamma_2 - \frac{zI}{kT}(k^2+l^2+m^2)\frac{4\pi^2}{G^2}\cdot\frac{r}{Nz}}\Big) - \gamma_2 (Nz - r) \Big\} + 2\mu \Big(\frac{Nz}{2} - r\Big) H, \tag{27}$$

und die Gleichung (19) sieht jetzt folgendermaßen aus:

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\frac{4\Theta}{\Theta_f}[\sin^2\xi + \sin^2\eta + \sin^2\zeta]\left(\frac{1}{2}\right)} - 1} = 1, \tag{28}$$

wo jetzt $\Theta = \frac{zI}{k}$ gesetzt ist.

Auf diese Weise ergibt sich für tiefe Temperaturen hier:

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \frac{d}{z}\Big(\frac{T}{\Theta}\Big)^{3/2}, \tag{29}$$

wo

$$d = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\, du}{e^u - 1}$$

ist.

Da der paramagnetische Curie-Punkt allgemein definiert ist durch

$$\Theta_{par} = \frac{I z (z+2)}{k},$$

[1]) C. Møller, ZS. f. Phys. **82**, 559, 1933.

kann man auch schreiben:

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \frac{d}{z}\,(z+2)^{3/2}\left(\frac{T}{\Theta_{par}}\right)^{3/2}. \tag{29a}$$

Demnach rückt die ganze Magnetisierungskurve nach rechts. Für die Berechnung des ferromagnetischen Curie-Punktes ergibt sich nunmehr aus (28):

$$\frac{\Theta_f}{\Theta_p} \sim \frac{(2z+1)}{(z+2)\,1{,}01} - \frac{1}{2}\,\frac{1}{(z+2)^2} + \cdots \tag{30}$$

Dies gibt für $z = 1$, wie oben:

$$\frac{\Theta_f}{\Theta_p} \sim 0{,}95,$$

für $z = 2$ aber:

$$\frac{\Theta'_f}{\Theta'_p} \sim 1{,}2.$$

Für zwei Elektronen pro Atom liegt der ferromagnetische also bereits rechts vom paramagnetischen Curie-Punkt (siehe Fig. 8).

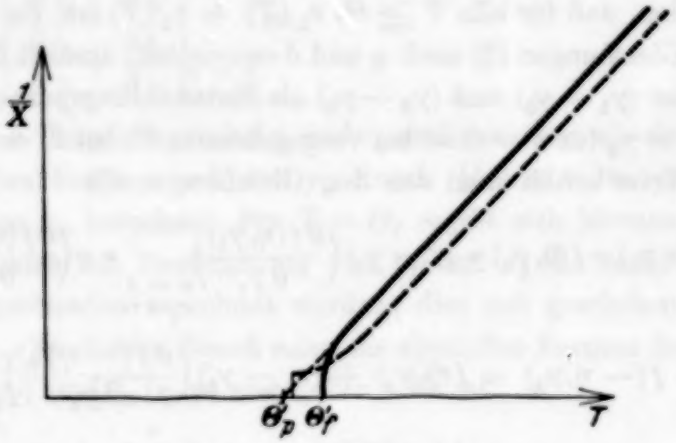


Fig. 8.

Über den genauen Verlauf der Magnetisierungskurven im Falle mehrerer Elektronen pro Atom und verschiedener Gitterformen oder Nachbarnzahlen wird demnächst berichtet.

§ 6. Anhang.

1. zu S. 753. Es soll hier der Nachweis erbracht werden, daß die drei Bedingungsgleichungen (3) für den im Text angegebenen Temperaturpunkt Θ_f, der durch $r = N/2, \gamma_1 = \gamma_2 = 0$ charakterisiert ist, keine weiteren Lösungen $r \neq N/2, \gamma_1 = \gamma_2 \neq 0$ besitzt. Denn durch eine solche weitere Lösung würde die Bedeutung von Θ_f als ferromagnetischem Curie-Punkt

zunichte, der ja gerade durch die alleinige Lösung $J = 0$, d. h. $r = N/2$ definiert ist. Vielmehr würde dann der wirkliche ferromagnetische Curie-Punkt erst bei einer höheren Temperatur erreicht werden, bei der dann alle Lösungen in die eine Lösung $r = N/2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ zusammenrücken würden. Da die Nichtexistenz einer weiteren Lösung $r \neq N/2$, $\gamma_i \neq 0$ für die Gleichungen (3) auf direktem Wege schwer zu beweisen ist, soll ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Aus den Gleichungen (3) können bei vorgegebenem $T \gtrless \Theta_f$ und $H = 0$ zwei Funktionen $(\gamma_1 - \gamma_2)/2 = \delta_i$ als Funktionen von $(r - N/2) = \varepsilon$ berechnet werden, die, wie erwähnt, bei $\varepsilon = 0$, $\delta_i = 0$ sicher einen Schnittpunkt haben; für die beiden $\delta_i(0)$ können somit auch die Tangentenwinkel, c_i, im Schnittpunkt angegeben werden. Nun werden die Tangentenwinkel c_i der beiden δ-Kurven sich mit wachsender Temperatur ändern, $c_i(T)$; stets aber wird für $\varepsilon = 0$, sowohl δ_1 wie δ_2 verschwinden. Wenn nun die beiden δ-Kurven außer für $\varepsilon = 0$, $\delta_i = 0$ noch weitere Schnittpunkte besitzen würden, so müßten diese bei einer höheren Temperatur, dem wirklichen Curie-Punkt, zusammenrücken; bei dieser Temperatur würde $c_1(T) = c_2(T)$ sein. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß für alle $T \gtrless \Theta_f$ $c_1(T) \neq c_2(T)$ ist. Zu diesem Zweck werden die Gleichungen (3) nach η und δ entwickelt; anstatt $\delta = (\gamma_1 - \gamma_2)/2$ wird zunächst $(\gamma_1 - \gamma_0)$ und $(\gamma_2 - \gamma_0)$ als Entwicklungsparameter gewählt, wo $\gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2$ für $\eta = 0$ ist bei vorgegebenem T; bei $T = \Theta_f$ ist $\gamma_0 = 0$. Auf diese Weise erhält man aus den Gleichungen (3):

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_1} = 0 = f(\eta\,\gamma_1) = f(0, \gamma_0) + (\gamma_1 - \gamma_0)\left(\frac{\partial f(\eta, \gamma_1)}{\partial \gamma_1}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma_i = \gamma_0}} + \eta\left(\frac{\partial f(\eta, \gamma_1)}{\partial \eta}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma_i = \gamma_0}}, \quad \text{(I)}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_2} = 0 = f(-\eta, \gamma_2) = f(0, \gamma_0) + (\gamma_2 - \gamma_0)\left(\frac{\partial f(-\eta\gamma_2)}{\partial \gamma_2}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma_i = \gamma_0}} + \eta\left(\frac{\partial f(-\eta, \gamma_2)}{\partial \eta}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma_i = \gamma_0}}. \quad \text{(II)}$$

Da für $\eta = 0$ auch $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_0$ ist, muß dann $f(0, \gamma_0, T) = 0$ sein; hieraus ergibt sich zur Bestimmung von Θ_f:

$$f(0, 0, \Theta_f) = 0. \quad \text{(IIa)}$$

Ferner ergibt sich durch Subtraktion der beiden Gleichungen:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = 2\delta_1 = -2\eta \frac{\partial f/\partial \eta}{\partial f/\partial \gamma} \text{ oder } \delta_1 = \varepsilon \cdot c_1, \quad \text{(A)}$$

wo $c_1 = -\dfrac{\partial f/\partial \eta}{\partial f/\partial \gamma}$ ist.

Die dritte Bestimmungsgleichung hat, wie man aus (3) sieht, folgende Gestalt:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0 = f_1(\eta\gamma_1) + f_2(\eta\gamma_1) - f_1(-\eta\gamma_2) - f_2(-\eta\gamma_2), \quad \text{(III)}$$

und nach η und $(\gamma_1 - \gamma_0)$ und $(\gamma_2 - \gamma_0)$ entwickelt:

$$0 = f_1(0,\gamma_0) + \eta\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \eta} + (\gamma_1-\gamma_0)\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_1} + f_2(0,\gamma_0) + \eta\frac{\partial f_2}{\partial \eta} + (\gamma_1-\gamma_0)\frac{\partial f_2}{\partial \gamma_1},$$

$$-f_1(0,\gamma_0) + \eta\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \eta} - (\gamma_2-\gamma_0)\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_2} - f_2(0,\gamma_0) + \eta\frac{\partial f_2}{\partial \eta} - (\gamma_2-\gamma_0)\frac{\partial f_2}{\partial \gamma_2},$$

wobei wieder

$$-\eta\cdot\left(\frac{\partial f_1(-\eta,\gamma_1)}{\partial \eta}\right) = \eta\cdot\left(\frac{\partial f_1(\eta,\gamma_1)}{\partial \eta}\right)$$

gesetzt werden kann. Hieraus folgt:

$$2\eta\left(\frac{\partial f_1}{\partial \eta} + \frac{\partial f_2}{\partial \eta}\right) = -(\gamma_1-\gamma_2)\left(\frac{\partial f_1}{\partial \gamma} + \frac{\partial f_2}{\partial \gamma}\right);\ \delta_2 = \eta\cdot c_2, \quad \text{(B)}$$

wo $c_2 = -\left[\dfrac{\dfrac{\partial f_1}{\partial \eta} + \dfrac{\partial f_2}{\partial \eta}}{\dfrac{\partial f_1}{\partial \gamma} + \dfrac{\partial f_2}{\partial \gamma}}\right]_{\substack{\eta=0\\ \gamma_1=\gamma_0}}$ ist.

Die beiden Tangentenwinkel c_1 und c_2 sind nun aber, wie sich aus (A) und (B) ergibt, Funktionen von T und γ_0; durch (IIa) wird für vorgegebenes T das zugehörige γ_0 berechnet, für $T = \Theta_f$ ergibt sich hieraus $\gamma_0 = 0$. Es müssen nun also zur Bestimmung von c_1 und c_2 die sechs angegebenen Differentialquotienten berechnet werden; dies soll geschehen für $T = \Theta_f$ und $T = \infty$. Zu diesem Zweck seien die speziellen Formen der Funktionen $f(\eta,\gamma)$, $f_1(\eta\gamma)$ und $f_2(\eta,\gamma)$ angegeben. Es ist:

$$f(\eta\gamma) = \frac{1}{\pi^3}\int_0^\pi\int\int \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\gamma + \frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi + \cdots](1/2-\eta)} - 1} - 1 - 4\eta, \quad \text{(IV)}$$

$$f_1(\eta\gamma) = -\frac{1}{\pi^3}\int_0^\pi\int\int d\xi\, d\eta\, d\zeta \ln\left(1 - e^{-\gamma - \frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi + \cdots](1/2-\eta)}\right), \quad \text{(V)}$$

$$f_2(\eta\gamma) = -(\tfrac{1}{2} - \eta)\frac{1}{\pi^3}\int_0^\pi\int\int d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot \frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi + \cdots]\frac{1}{e^{\gamma + \frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi + \cdots](1/2-\eta)} - 1} - \gamma. \quad \text{(VI)}$$

Hieraus lassen sich die sechs Differentialquotienten auf dem unter 2. angegebenen Wege durch Reihenentwicklung berechnen; es ist:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_{\substack{\gamma=\gamma_0\\ \eta=0}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\gamma_0 - 3n\frac{\Theta}{T}} \{i J_1 J_0^2 + J_0^3\} \frac{6n\Theta}{T} - 4,$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \gamma}\right)_{\substack{\gamma=\gamma_0\\ \eta=0}} = \sum_{n=1}^{\infty} -n \cdot e^{-n\gamma_0 - 3n\frac{\Theta}{T}} \cdot J_0^3\left(n\frac{\Theta}{T}i\right),$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial \eta}\right)_{\substack{\gamma=\gamma_0\\ \eta=0}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\gamma_0 - 3n\frac{\Theta}{T}} \{i J_1 \cdot J_0^2 + J_0^3\} \frac{6\Theta}{T},$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial \eta}\right)_{\substack{\gamma=\gamma_0\\ \eta=0}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\gamma_0 - 3n\frac{\Theta}{T}} \left\{(i J_1 J_0^2 + J_0^3)\frac{6\Theta}{T} - \frac{1}{2}\frac{6n\Theta^2}{T^2}(12 i J_1 J_0^2 + 7 J_0^3 - J_0^2 J_2 - 4 J_1^2 J_0)\right\}.$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial \gamma}\right)_{\substack{\gamma=\gamma_0\\ \eta=0}} = -f(0,\gamma_0) - 1,$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial \gamma}\right)_{\substack{\gamma=\gamma_0\\ \eta=0}} = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\gamma_0 - 3n\frac{\Theta}{T}} \{i J_1 J_0^2 + J_0^3\} \frac{6n\Theta}{T} - 1.$$

Die numerischen Werte dieser sechs Funktionen und damit von c_1 und c_2 wurden für $T = \Theta_f$ und $T = \infty$ nach der unter 2. angegebenen Methode berechnet und sind in Tabelle 1 angegeben.

Diese Tabelle der Differentialquotienten zeigt, daß c_1 negativ ist, c_2 positiv ist im Temperaturintervall $T = \Theta_f \ldots \infty$; dieses Resultat wurde

Fig. 9.

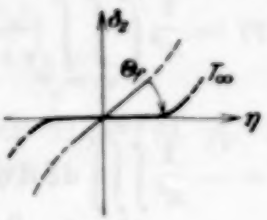


Fig. 10.

durch einige Abschätzungen für die Werte innerhalb des Temperaturintervalls bestätigt. Dieses Verhalten von δ_1 und δ_2 als Funktion von η ist in den Fig. 9 und 10 dargestellt; es ist also außer bei $\delta_1 = \delta_2 = 0$, $\eta = 0$ kein weiterer Schnittpunkt zwischen δ_1 und δ_2 zu erwarten.

Tabelle 1.

Differentialquotient	Θ_f	T_∞
$\frac{\partial f}{\partial \eta}$	$-1{,}3$	-4
$\frac{\partial f}{\partial \gamma}$	$-\infty$	-2
c_1	-0	-2
$\frac{\partial f_1}{\partial \eta}$	$+1{,}15$	$+\frac{6\Theta}{T}$
$\frac{\partial f_2}{\partial \eta}$	$+1{,}15-1{,}65=-0{,}5$	$+\frac{6\Theta}{T}-\cdots$
Z	$+0{,}65$	$+\frac{12\Theta}{T}-\cdots$
$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma}$	-1	-1
$\frac{\partial f_2}{\partial \gamma}$	$-1+1{,}35=+0{,}35$	$-1+\frac{3\Theta}{T}$
N	$-0{,}65$	$-2+\frac{3\Theta}{T}$
c_2	$+1$	$+\frac{6\Theta}{T}$

2. zu S. 755, 756. Zur Berechnung des Magnetisierungsverlaufs unterhalb des ferromagnetischen Curie-Punktes müssen die Werte folgender Funktionen berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=0} \sim \frac{1}{\pi^3}\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi+\cdots](1/2-\eta)}-1} - 1 - 4\eta$$

$$= \frac{1}{\pi^3}\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi d\xi\, dy\, d\zeta \cdot e^{-\frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi+\cdots](1/2-\eta)}\left\{1+e^{-\frac{4\Theta}{T}[\sin^2\xi+\cdots](1/2-\eta)}\right.$$

$$\left. + e^{-\frac{8\Theta}{T}[\sin^2\xi+\cdots](1/2-\eta)} + \cdots\right\} - 1 - 4\eta$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n\cdot 2\Theta\cdot 3}{T}(1/2-\eta)} \cdot \left[\frac{1}{\pi}\int_0^\pi dy \cdot e^{n\cdot\frac{2\Theta}{T}\cdot\cos y\,(1/2-\eta)}\right]^3 - 1 - 4\eta$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{6n\Theta}{T}(1/2-\eta)} \cdot J_0^3\left(n\cdot\frac{2\Theta}{T}\left(\tfrac{1}{2}-\eta\right)i\right) - 1 - 4\eta.$$

Wie auf S. 754 gezeigt, muß

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma}\right)_{\substack{\gamma_0 = 0 \\ \eta = 0 \\ T = \Theta_f}} = 0 = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{3n\Theta}{\Theta_f}} \cdot J_0^3\left(n\frac{\Theta}{\Theta_f} i\right) - 1$$

sein. Die Summe wurde von $n = 1$ bis 6 ausgewertet unter Benutzung der bei Jahnke-Emde tabulierten Bessel-Funktionen; die Restsumme wurde abgeschätzt durch Integration über die Bessel-Funktionen in asymptotischer Darstellung. Auf diese Weise ergibt sich als Wurzel der obigen Gleichung $\Theta/\Theta_f \sim 0{,}36$ oder $\Theta_f \sim 2{,}8\,\Theta$. Durch Differentiation nach η ergibt sich aus der obigen Formel:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma\, \partial \eta}\right)_{\substack{\eta = 0 \\ \gamma_0 = 0 \\ T = \Theta_f}} \sim \sum_{n=1}^{\infty} e^{-3n\frac{\Theta}{\Theta_f}} \{i J_1 \cdot J_0^3 + J_0^3\} \cdot 3n\frac{\Theta}{\Theta_f} \cdot 2 - 4.$$

Mit derselben Auswertungsmethode wie oben ergibt sich hier:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma\, \partial \eta} = 2{,}7 - 4 = -1{,}3.$$

Analog ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma\, \partial \vartheta} = -\sum_{n=1}^{\infty} e^{-3n\frac{\Theta}{\Theta_f}} \{i J_1 \cdot J_0^3 + J_0^3\}\, 3n\frac{\Theta}{\Theta_f}$$
$$\sim -1{,}4.$$

Durch nochmalige Differentiation ergibt sich:

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial \gamma\, \partial \eta^2} = -\sum_{n=1}^{\infty} e^{-3n\frac{\Theta}{\Theta_f}} \{7 J_0^3 + 12 i J_0^2 J_1 - 4 J_1^2 J_0 - J_0^2 J_2\} \frac{6 n^2 \Theta^2}{\Theta_f^2}$$
$$\sim +7{,}2.$$

Alle hier angeführten Integrale haben die angegebenen numerischen Werte als untere Grenze, da sie wegen der Singularität bei $\gamma = 0$ bei Annäherung von negativem γ aus divergieren.

Die vorliegende Untersuchung entstand im Anschluß an ein Seminar von Herrn Prof. W. Heisenberg, dem ich für die mannigfache Förderung, die er mir während meines Leipziger Aufenthaltes zuteil werden ließ, zu großem Dank verpflichtet bin; ferner möchte ich Herrn Prof. F. Hund und Herrn Dr. F. Bloch für vielfache Anregungen während dieser Zeit herzlich danken. Die Notgemeinschaft ermöglichte mir den Aufenthalt durch Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Über die Stabilität der Ionengitter.

Von **Gunnar Steensholt** in Oslo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1934.)

Bei der exakten quantenmechanischen Behandlung von Molekülen bzw. Kristallen stößt man bekanntlich auf so große mathematische Schwierigkeiten, daß man wenigstens beim heutigen Stande unseres Wissens auf Näherungsmethoden angewiesen ist. Ein sehr interessantes Verfahren dieser Art haben Lenz[1]) und Jensen[2]) ausgearbeitet, indem sie zeigten, wie man die Eigenschaften der Gitter mit edelgasartigen Ionen nach der Thomas-Fermischen statistischen Methode quantenmechanisch deuten kann. Wesentlich bei der Lenz-Jensenschen Methode ist, daß man der mathematisch sehr komplizierten Diskussion einer nichtlinearen Differentialgleichung durch Übergang zu einem entsprechenden Variationsprinzip und Anwendung der Ritzschen Methode aus dem Wege gehen kann.

Das Verfahren ist wohl nur für elektronenreiche Ionen verwendbar. Jensen wendet es auf RbBr an. Er setzt dabei den Gittertyp (NaCl-Typ) als bekannt voraus, und durch gewisse vereinfachende Annahmen gelingt es ihm, das Kristallproblem auf das Molekülproblem zurückzuführen. Die Gitterenergie wird durch den Ausdruck gegeben

$$u = -\frac{A e^2}{\delta} + p(W_2 + W_3 + W_4),$$

wo δ den Abstand zwischen benachbarten ungleichartigen Ionen bedeutet; p ist die Zahl der ungleichartigen Nachbarn eines hervorgehobenen Ions. A ist die Madelungsche Konstante, und W_2, W_3, W_4 sind gewisse Funktionen von δ, die sich auf numerischem Wege ermitteln lassen.

Prinzipiell ist es natürlich möglich, den Gittertyp als unbekannt vorauszusetzen, und dann von den in Frage kommenden Gittertypen festzustellen, welcher der stabilste ist. Eine erschöpfende Behandlung dieses Problems für alle Alkalihalogene ist zur Zeit wegen des Mangels an erforderlichem numerischen Material nicht möglich. Für das RbBr aber scheint es auf Grund der Jensenschen Rechnungen möglich zu sein, die Frage zu beantworten.

Für das RbBr sind folgende Typen[3]) von Koordinationsgittern möglich:

1. NaCl-Typ: $p = 6$, $A = 1{,}748$.
2. CsCl-Typ: $p = 8$, $A = 1{,}762$.
3. a) Zinkblende-Typ, b) Wurtzit-Typ: $p = 4$, $A = 1{,}639$.

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932. — [2]) H. Jensen, ebenda, S. 722. — [3]) Vgl. R. de L. Kronig, Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 268ff., Berlin 1933.

Für den NaCl-Typ ist die Berechnung der Gitterenergie bereits vollständig von Jensen durchgeführt. Für die übrigen Typen dürfen wir ebenfalls die obige Formel für die Gitterenergie verwenden, wenn wir im letzten Gliede nur die Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten ungleichartigen Ionen betrachten. Für den CsCl-Typ ergibt sich dabei das in Tabelle 1 gegebene Resultat. Für die beiden Typen 3a und 3b sind in dieser Näherung die Energiekurven nicht zu unterscheiden, da die Zahl der Nachbarn dieselbe und auch die Madelungschen Konstanten praktisch nicht zu unterscheiden sind (Tabelle 2). In der Figur sind die beiden Energiekurven graphisch dargestellt. Beim Vergleich mit der Energiekurve des NaCl-Typs ergibt sich, daß diese dem tiefsten Wert der Gitterenergie entspricht. Beim RbBr wäre demnach der NaCl-Typ der stabilste, was ja auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

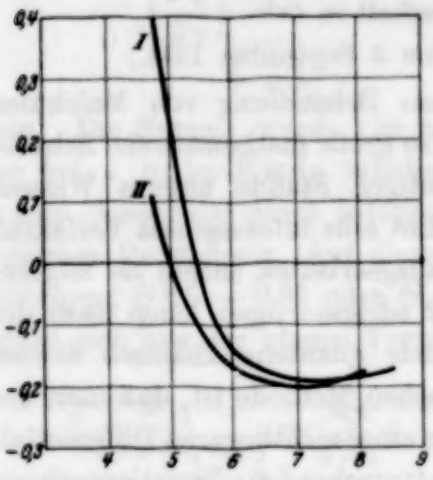


Fig. 1.

Tabelle 1.

Energieeinheit wie bei Jensen (l. c.).

δ	$4\,a_H$	$5\,a_H$	$7\,a_H$	$9\,a_H$
u	+ 1,959	+ 0,234	— 0,188	— 0,186

Tabelle 2.

δ	$4\,a_H$	$5\,a_H$	$7\,a_H$	$9\,a_H$
u	+ 0,790	— 0,040	— 0,202	— 0,178

Auch bei den übrigen Alkalihalogenen können solche Betrachtungen durchgeführt werden. Verfasser hofft in demnächst erscheinenden Mitteilungen über weitere diesbezügliche Ergebnisse berichten zu können.

Blindern, V. Aker, Norwegen, Institut für theoretische Astrophysik, 23. August 1934.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion.

Von **G. Zimmermann** in Dresden.

(Eingegangen am 14. September 1934.)

Zwischen konzentrischen Elektroden hatten Güntherschulze und Keller bei den Edelgasen Ar und Ne den Normalgradienten Null gemessen. Es wird eine Rechnung darüber durchgeführt, ob diese Erscheinung sich durch Elektronendiffusion von der Kathode zur Anode infolge eines Elektronenkonzentrationsgefälles erklären läßt. Die Rechnung ergibt, daß bei Verwendung des von Kenty gemessenen Wiedervereinigungskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-10}$ für Ar die Konzentration an der Kathode, die nötig ist, um den gemessenen Strom durch Diffusion aufrecht zu erhalten, bis zu 70 Tor noch in möglichen Grenzen liegt. Für He und Ne liegt dieser Grenzdruck, unter der Annahme, daß der Wiedervereinigungskoeffizient der gleiche wie bei Ar ist, noch höher. Zum Schluß wird das Verhalten unedler Gase und die Genauigkeit der Rechnung diskutiert.

I. Übersicht. Güntherschulze und Keller[1]) hatten in einem kugligen Gefäß von 40 cm Durchmesser, dessen innere, mit einem Mg-Spiegel bedeckte Wandung als Anode diente und in dessen Mittelpunkt sich eine Mg-Kathode von etwa 4 cm Durchmesser befand, eine Glimmentladung erzeugt. Dabei zeigte sich, daß der Normalgradient bei den Edelgasen Argon und Neon bis zu den höchst angewandten Drucken von 46,3 Tor bei Ar und 28,8 Tor bei Ne Null wurde. Die beiden Forscher erklärten diese Erscheinung mit Hilfe der Versuche von Ramsauer, nach denen der Wirkungsquerschnitt bei Edelgasen mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit stark abnimmt, indem sie annahmen, daß die Ramsauerschen Werte bei den von ihm benutzten kleinen Drucken durch unvermeidliche Verunreinigungen noch zu groß gemessen und in Wirklichkeit für Elektronengeschwindigkeiten unter 1 Volt praktisch Null waren. Folgender Gedankengang führt zu einer zweiten Erklärung der beobachteten Erscheinung.

Während in einem normalen Entladungsgefäß ein gut Teil der erzeugten Elektronen zur Gefäßwand abwandert und dort neutralisiert wird, gibt es in dem von Güntherschulze und Keller benutzten Gefäß nur zwei Möglichkeiten zur Beseitigung der Elektronen: entweder durch Wiedervereinigung oder durch Wanderung zur Anode. Im zweiten Fall bilden aber die Elektronen den Glimmstrom. Ist dabei der Normalgradient Null, so

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **77**, 703, 1932.

kann dieser Strom nur durch Diffusion der Elektronen vom negativen Glimmlicht zur Anode hervorgerufen werden.

Nach dem Einschalten muß also die Konzentration der Elektronen und Ionen im Glimmlicht so lange zunehmen, bis einerseits durch Wiedervereinigung im Glimmlicht, andererseits durch Abwanderung zur Anode infolge Diffusion ebensoviele Elektronen verschwinden wie erzeugt werden. Um zu prüfen, ob die so entstehende Elektronendiffusion ausreicht, um den eingestellten Glimmstrom zu bilden, oder besser, ob die dazu erforderliche Diffusion zu einer möglichen maximalen Elektronenkonzentration im negativen Glimmlicht führt, wurden die folgenden Rechnungen in Anlehnung an die Versuche von Güntherschulze und Keller durchgeführt.

II. Die Diffusionsgleichung. Für den feldfreien Raum geben v. Engel und Steenbeck die Strömungsgleichung

$$u = \frac{v}{3} \cdot \lambda \cdot \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \cdot \frac{1}{n} \tag{1}$$

an, wobei u die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Elektronen in Richtung des Konzentrationsgefälles, v die mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen, λ ihre mittlere freie Weglänge, $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ das Konzentrationgefälle und n die Konzentration der Elektronen ist. Diese Differentialgleichung gilt für jeden Raumpunkt, der sich in einem feldfreien Gebiet befindet, unabhängig von der Form und Beschaffenheit des Entladungsgefäßes und der Elektroden, denn deren Eigenschaften (Radius, Fläche, Material usw.) kommen nicht in der Formel vor. Sie gilt also auch für das von Güntherschulze und Keller verwendete Gefäß mit seinen konzentrisch angeordneten Elektroden ebenso, wie für ein Gefäß mit planparallelen Elektroden, für die v. Engel und Steenbeck die Formel abgeleitet haben. Da nun bei den Versuchen von Güntherschulze und Keller der Gradient Null war, gilt unsere Gleichung in dem ganzen Gebiet zwischen negativem Glimmlicht und Anode, da wir bei der geringen Stromdichte an der 5000 cm² großen Anode dort eine so geringe Raumladung haben, daß diese keinen merklichen Spannungsabfall mehr hervorzurufen vermag, also auch das Gebiet, das bei einem normalen Entladungsgefäß der Anodenfall einnimmt, praktisch feldfrei ist.

III. Erforderliche Elektronendichte im negativen Glimmlicht. Im Entladungsgefäß fließt insgesamt ein Elektronenstrom $i = N_0 \cdot e \cdot u$, wobei N_0 durch die Gleichung $N_0 = 4\pi x^2 n$ definiert [1]) und e die Ladung eines

[1]) N_0 ist die Anzahl der Elektronen, die sich in einer 1 cm starken Kugelschale im Abstande x befinden. Seine Dimension ist im Gegensatz zu n nicht Elektronen/cm³, sondern Elektronen/cm.

Elektrons ist. Setzen wir den hieraus folgenden Ausdruck $u = i/N_0 \cdot e$ in die Strömungsgleichung ein und lösen diese nach dn/dx auf, so erhalten wir

$$\frac{dn}{dx} = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{i}{ev\lambda} \cdot \frac{1}{x^3}. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist für $v = \text{const}$ integrierbar und ergibt

$$n = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{i}{ev\lambda} \cdot \frac{1}{x} + C\,^{1}). \tag{3}$$

Wenn im Entladungsrohr die ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen konstant ist, so können wir mit dieser Formel n berechnen. Nun ist zwar die Geschwindigkeit nicht konstant. Am negativen Glimmlicht ist sie etwa gleich der Anregungsspannung und wird nach der Anode zu infolge der Energieverluste bei den Zusammenstößen kleiner. Wie wir später zeigen werden, sind aber die Stöße in der Nähe des negativen Glimmlichtes so häufig, daß die Geschwindigkeit schon auf ihr Minimum, die durch die Temperatur bedingte Geschwindigkeit von 39 e-mV, herabgesunken ist, ehe sich die Elektronen merklich aus der Nähe der Kathode entfernt haben. Wir können demnach zunächst diese 39 e-mV als die konstante ungeordnete Geschwindigkeit annehmen und erhalten für die Gleichung (3), nachdem wir die Konstante aus der Grenzbedingung $x = 20$, $n = 0$ (d. h. an der Anode ist die Elektronenkonzentration Null) berechnet, $e = 1{,}592 \cdot 10^{-19}$ Coulomb und $v = 1{,}17 \cdot 10^7$ cm/sec (= 39 e-mV) eingesetzt haben, die Form

$$n = 12{,}81 \cdot 10^{10} \frac{i}{\lambda}\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{20}\right).$$

Demnach ist die zur Aufrechterhaltung der Strömung erforderliche Elektronendichte am negativen Glimmlicht ($x = 2$)

$$n_{Gl} = 5{,}78 \cdot 10^{10} \cdot \frac{i}{\lambda}. \tag{4}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit erhalten wir, wenn wir in die Formel (1) $\frac{dn}{dx} = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{i}{ev\lambda} \cdot \frac{1}{4}$ [Formel (2)] und $n = 19{,}2 \cdot i/\lambda$ [Formel (4)] einsetzen. Sie wird dann:

$$u = 2{,}18 \cdot 10^6 \cdot \lambda \text{ cm/sec}. \tag{5}$$

---

[1]) Der Ausdruck für n wird nicht negativ, da wir dn/dx nicht als Zunahme, sondern als Abnahme der Elektronenkonzentration eingeführt haben.

Damit wären n und u am negativen Glimmlicht berechnet. Wir müssen nun noch nachweisen, daß tatsächlich die Stoßzahl dort so groß ist, wie wir oben angenommen haben. Die Stoßzahl pro freie Weglänge in radialer Richtung z ist aus der Formel $z = v/u$ zu errechnen. Betrachten wir als Beispiel Argon, bei dem der Fall am ungünstigsten liegt, da es die kleinsten Stoßverluste hat, und nehmen, um ein Beispiel herauszugreifen, an, daß die freie Weglänge $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm ist, was einem Druck von 9 Tor entspricht, so wird $u = 1{,}09 \cdot 10^4$ cm/sec. v ist gleich 11,5 e-Volt $= 2{,}02 \cdot 10^8$ cm/sec. Aus beiden folgt $z = 18500$. Da die Verluste pro Stoß $0{,}27 \cdot 10^{-2}$% der vorhandenen Energie betragen, ist diese, wenn das Elektron den Weg λ in radialer Richtung zurückgelegt hat, auf den $0{,}99973^{18500} = 0{,}61$ Teil gesunken. Um den gleichen Betrag ist auch die Geschwindgkeit gesunken, wenn wir sie in e-Volt messen. Wir hätten demnach etwa nach 0,06 cm die Minimalgeschwindigkeit praktisch erreicht. Eine genauere graphische Rechnung ergibt unter Berücksichtigung der tatsächlichen Geschwindigkeiten, daß der wahre Wert bei 0,3 cm liegt, wenn wir den oben angenommenen Druck von 9 Tor haben. Diese Strecke ist so klein, daß wir obige Rechnung vollständig rechtfertigen können. Den Fehler, den wir in bezug auf n dabei machen, können wir bei der geringen Genauigkeit der für die Rechnung zur Verfügung stehenden Zahlenwerte (Genauigkeit des Wiedervereinigungskoeffizienten) vernachlässigen. Er beträgt in unserem Beispiel etwa 7%.

IV. Möglichkeit einer Diffusionsströmung. Die Wiedervereinigung von Elektronen und Ionen im Gas ist mit Leuchten verbunden. Das Leuchten des Glimmlichtes ist aber durchaus nicht reines Wiedervereinigungsleuchten, sondern zum großen Teil Anregungsleuchten. Mit um so größerem Recht können wir annehmen, daß in dem Abstande von der Kathode, in dem das Glimmlicht unmerklich geworden ist, erst recht die Wiedervereinigung unwesentlich geworden ist.

Wir werden deshalb als Kriterium für die Möglichkeit einer reinen Diffusionsströmung die Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit aus dem negativen Glimmlicht abwandern, mit den in der Zeiteinheit dort durch Wiedervereinigung verschwindenden Elektronen vergleichen. Die Dicke des negativen Glimmlichtes ist in erster Annäherung gleich der Dicke des Fallraumes also gleich d_0/p, wenn d_0 die Dicke bei 1 Tor und p der Druck ist. Das Volumen des negativen Glimmlichtes ist dann $V = 16\,\pi\,d_0/p$ [1])

[1]) Das negative Glimmlicht befindet sich bei den zu untersuchenden Drucken so dicht an der Kathode, daß wir für seinen Abstand vom Kugelmittelpunkt $x = 2$ einsetzen können. Die Oberfläche des Glimmlichtes $4\,\pi\,x^2$ wird dann $16\,\pi$.

und enthält annähernd $16\,\pi\,n\,d_0/p$ Elektronen. Mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit u können wir die Zahl N der pro Sekunde aus dem negativen Glimmlicht abwandernden Elektronen berechnen. Es wird:

$$N = 16\,\pi\,\frac{d_0}{p}\,n \cdot u \cdot \frac{p}{d_0} = 16\,\pi \cdot n \cdot u \text{ Elektronen/sec.} \tag{6}$$

Durch Wiedervereinigung im negativen Glimmlicht verschwinden nach der Formel $N' = \alpha \cdot n^2$:

$$N' = 16\,\pi\,\frac{d_0}{p}\,\alpha \cdot n^2 \text{ Elektronen/sec.} \tag{7}$$

Wir können also die beiden Vergleichszahlen ermitteln und müssen feststellen, ob die durch Wiedervereinigung verschwindenden Elektronen die Zahl der zur Verfügung stehenden so weit verringert, daß nicht mehr die erforderliche Anzahl für die Strömung vorhanden ist, oder nicht. Ist die Zahl der durch Wiedervereinigung verschwindenden klein, so werden einfach im Fallraum etwas mehr Elektronen erzeugt werden, so daß Wiedervereinigung und Strömung gedeckt werden können. Wie weit dies möglich ist, läßt sich berechnen. Pro Sekunde muß das negative Glimmlicht N Elektronen zur Deckung der Diffusionsströmung liefern, $N' = qN = \alpha N^2$ [1]) verschwinden aber durch Wiedervereinigung. Im Gleichgewicht müssen also nicht N, sondern mehr, sagen wir yN Elektronen erzeugt werden. Dann werden aber auch $\alpha\,(yN)^2$ Elektronen durch Wiedervereinigung verschwinden. Wir erhalten auf diese Weise für den Gleichgewichtszustand die Gleichung $yN = \alpha\,(yN)^2 + N$, die in der Form $y = qy^2 + 1$ die Lösung

$$y = \frac{1}{2q} \pm \sqrt{\frac{1}{4q^2} - \frac{1}{q}}$$

ergibt. Diese Lösung ist aber nur für $q < {}^1/_4$ reell, d. h. solange unser errechnetes N' kleiner als 25% von N ist. Demnach kann die Diffusionsströmung sich auch nur bis dahin im erforderlichen Maße ausbilden und der Normalgradient Null werden.

Für die Rechnung folgt daraus, daß im Grenzfall $4 \cdot N' = N$ ist. Setzen wir N und N' aus den Gleichungen (6) und (7) ein, so erhalten wir $4\,\alpha \cdot n\,d_0/p = u$. Nehmen wir weiter die Ausdrücke der Gleichungen (4) und (5) zu Hilfe und berücksichtigen dabei, daß $\lambda = \lambda_0/p$ und $i = i_0 \cdot p^2$ ist, wobei λ_0 und i_0 die Werte bei 1 Tor darstellen, so erhalten wir die

[1]) q gibt den Bruchteil an, den N' in bezug auf N darstellt.

Gleichung für den Grenzdruck, bis zu den hinauf die Diffusionsströmung ausreicht, um den gemessenen Strom aufrecht zu erhalten. Es ergibt sich:

$$p_{max} = 2{,}18 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt[3]{\frac{\lambda_0^2}{i_0 \cdot d_0 \cdot \alpha}}. \qquad (8)$$

Diese Grenzbedingung erhalten wir, wenn wir nur die Elektronen im Entladungsgefäß berücksichtigen. Was wird aber aus den Ionen, die im negativen Glimmlicht in gleicher Anzahl wie die Elektronen vorhanden sind? Ein großer Teil wandert, wie bei jeder Glimmentladung, zur Kathode und löst von dieser neue Elektronen ab.

Dieser Teil interessiert uns hier nicht. Für den Rest bestehen aber nur die gleichen Möglichkeiten wie für die Elektronen: Wiedervereinigung oder Wanderung zur Anode durch Diffusion. Da kein Feld, also auch keine Raumladung vorhanden ist, ist die Konzentration der Elektronen und Ionen überall gleich. Die Ionen liefern ebenso einen Diffusionsstrom, der aber wegen der viel kleineren Geschwindigkeit der Ionen auch viel kleiner ist als der Elektronendiffusionsstrom. Wir können ihn gegen diesen vernachlässigen und den gemessenen Strom gleich dem Elektronenstrom setzen, wie wir es oben schon getan haben. Die Berücksichtigung der Ionen bringt also keine Änderung der durch Gleichung (8) dargestellten Grenzbedingung.

Argon ist das einzige der von Güntherschulze und Keller untersuchten Gase, von dem wir alle in der Grenzbedingung vorkommenden Größen kennen. Wir verwenden zunächst für die mittlere freie Weglänge den aus der kinetischen Gastheorie ergebenden Wert für langsame Elektronen $\lambda_0 = 0{,}032$ cm und setzen für $d_0 = 0{,}34$ cm ein. i_0 haben Güntherschulze und Keller zu 0,4 mA bei voller Bedeckung der Kathode gemessen. α gibt uns Kenty[1]) zu $2 \cdot 10^{-10}$ an. Setzen wir diese Werte ein, so erhalten wir $p_{max} = 70$ Tor. D. h. also, daß bei den von Güntherschulze und Keller untersuchten Drucken die Diffusionsströmung bestimmt in der Lage ist, den gemessenen Strom aufrecht zu erhalten.

Noch günstiger werden die Verhältnisse, wenn wir die von Ramsauer gefundene Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit der Elektronen berücksichtigen. Ramsauer hat bei Edelgasen für die Geschwindigkeiten unter 1 e-Volt ein Anwachsen der freien Weglänge auf ein Vielfaches des gaskinetischen Wertes gefunden. Da wir eine Geschwindigkeit der Elektronen von 39 e-mV haben, können wir für die freie Weglänge einen

[1]) C. Kenty, The recombination of argon ions and electrons. Physical Review **32**, 625, 1928.

viel größeren Wert einsetzen, als wir getan haben, und würden damit einen noch höheren als den errechneten Grenzdruck erhalten.

Dies wären die Verhältnisse bei Argon. Für die anderen beiden von Güntherschulze und Keller untersuchten Edelgase Neon und Helium kennen wir den Wiedervereinigungskoeffizienten nicht. Wir können aber annehmen, daß er ungefähr mit dem von Argon übereinstimmt, da in bezug auf die Wiedervereinigung die Edelgase gleiches Verhalten zeigen. Setzen wir für α den Wert $2 \cdot 10^{-10}$ ein, so werden wir zum mindesten ein Resultat erhalten, daß uns die Gegend angibt, in der wir die Grenze für eine reine Diffusionsströmung zu suchen haben. Unter dieser Annahme erhalten wir für Neon $p_{max} = 125$ Tor und für Helium $p_{max} = 165$ Tor[1]). Wir sehen, daß diese Drucke noch höher liegen als für Argon. Für Neon haben auch Güntherschulze und Keller bei allen untersuchten Drucken (bis 28 Tor) keinen Gradienten gefunden. Für Helium, bei dem sie etwa von 8 Tor an einen merklichen Gradienten gefunden haben, geben sie selbst an, daß ihr Meßergebnis vermutlich durch Verunreinigungen des Gases gefälscht worden ist, so daß wir mit ihnen annehmen können, daß in ganz reinem Helium im untersuchten Gebiet der Gradient Null geworden wäre.

Über das Verhalten unedler Gase läßt sich folgendes sagen. Bei diesen, wie z. B. bei dem von Güntherschulze und Keller untersuchten Wasserstoff, werden die Verhältnisse durch die Bildung negativer Ionen sehr kompliziert. Der durch das Auftreten von negativen Ionen bedingte Ionenmanteleffekt[2]) wird vermutlich bewirken, daß die Entladung nicht das ganze Kugelvolumen in Anspruch nimmt, sondern sich auf bestimmte Gebiete zusammenzieht. Dadurch wird aber die ganze Konzentrationsverteilung anders. Diese Erscheinungen würden bei einer Diffusionsströmung besonders stark sein, da die Bildung von negativen Ionen erstens durch die geringe Geschwindigkeit der Elektronen und zweitens durch deren höhere Konzentration als bei normaler Entladung begünstigt wird.

Aber die Bildung von negativen Ionen allein verhindert schon eine kräftige Diffusionsströmung, denn dadurch werden der Entladung, wahrscheinlich in viel stärkerem Maße, Elektronen entzogen als durch Wiedervereinigung, da dies auf der ganzen Weglänge von Kathode zu Anode geschieht. Dies wäre zwar nicht so schlimm, wenn die negativen Ionen weiter den Anteil des Stromes geben würden, den die Elektronen gebildet hätten.

---

[1]) Es wurde in Formel (8) eingesetzt, für Neon: $\lambda_0 = 0{,}056$ cm, $i_0 = 0{,}1$ mA, $d_0 = 0{,}70$ cm; für Helium: $\lambda_0 = 0{,}089$ cm, $i_0 = 0{,}05$ mA, $d_0 = 1{,}50$ cm. λ_0 nach Seeliger, Physik der Gasentladungen II. Aufl. 1934, S. 26. Langsame Elektronen! — [2]) Siehe A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. (im Druck).

Da aber die Ionen, entsprechend ihrer Masse, viel langsamer strömen als die Elektronen und sich außerdem viel häufiger mit positiven Ionen vereinigen, als dies die Elektronen tun, ist dies aber nicht der Fall. Es wird daher bei unedlen Gasen höchstens bei sehr geringem Druck die Möglichkeit einer Diffusionsströmung von der Größe der Gesamtströmung vorhanden sein.

Zum Schluß wollen wir uns noch über die Genauigkeit unserer Ergebnisse klar werden. Sie ist allerdings nicht sehr groß, da vor allem der Wiedervereinigungskoeffizient nicht sehr genau bekannt ist. Kenty selbst gibt eine Fehlermöglichkeit um den Faktor 5 an. Da dies aber in der dritten Wurzel eingeht, wird bei uns dieser Faktor etwa mit 1,7 für den Druck anzugeben sein. Wenn wir auch eine große Fehlermöglichkeit im Endresultat haben, können wir trotzdem sagen, daß bei den Versuchen von Güntherschulze und Keller die Diffusion schon ohne Ramsauer-Effekt genügt, den Normalgradienten Null hervorzurufen, denn die errechneten Drucke liegen weit genug über den höchsten bei den Versuchen angewandten Drucken.

Angeregt und unterstützt worden ist diese Arbeit von Herrn Prof. Güntherschulze, dem ich auch an dieser Stelle dafür danken möchte.

Über die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes reiner und mit Fremdatomen besetzter Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen[1]).

Von **R. Suhrmann** und **A. Schallamach** in Breslau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934.)

Mit Hilfe einer vollständig (einschließlich des Fensters) in das Temperaturbad eintauchenden Photozelle wird die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Effektes bei Zimmertemperatur, der Temperatur der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs untersucht, und zwar an Spiegeln aus Beryllium, Wismut und Silber (das letztere bedeckt mit atomar verteiltem Kalium), die durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellt wurden. Die Meßwerte sind bei wiederholter Einkühlung und Erwärmung sehr gut zu reproduzieren. Die Ergebnisse sind die folgenden: Der Theorie entsprechend wird die bei reinen Berylliumoberflächen aus der lichtelektrischen Gesamtemission $J = M \cdot T^{\gamma} \cdot e^{-\frac{e_0}{kT} \cdot \psi}$ erhaltene lichtelektrische Gerade durch Abkühlung parallel zu kleinen Werten verschoben. Das Austrittspotential ψ bleibt also unverändert; die Mengenkonstante M nimmt ab, und zwar um so schwächer, je niedriger die Temperatur, in Übereinstimmung mit der neuen Elektronentheorie. Durch das Verhalten der Empfindlichkeitskurven von Beryllium- und Wismutoberflächen wird die Fowlersche Theorie, und damit die neue Elektronentheorie, auch bei tiefen Temperaturen bestätigt. Die aus der Fowlerschen Formel berechnete Empfindlichkeitsabnahme bei Abkühlung stimmt in unmittelbarer Nähe der langwelligen Grenze λ' mit der beobachteten überein, mit zunehmender Entfernung von λ' treten immer größer werdende Abweichungen auf, die vermutlich auf die fester ans Metallgitter gebundenen Elektronen zurückzuführen sind. Der Einfluß der letzteren macht sich auch in dem Verhalten der mit atomar verteiltem Kalium bedeckten Silberoberfläche bemerkbar.

1. Problemstellung.

Während früher viele Autoren der Ansicht waren, daß die lichtelektrische Empfindlichkeitskurve bei genügender spektraler Reinheit scharf in die Wellenlängenabszisse einschnitte, vertrat Suhrmann[2]) die Meinung, daß die auch bei sorgfältigen Beobachtungen festgestellte *allmähliche* Annäherung der Empfindlichkeitskurve an die Wellenlängenabszisse auf die Temperaturbeeinflussung des Photoeffektes zurückzuführen wäre. Er stützte seine Auffassung darauf, daß die von ihm an verschiedenen Metalloberflächen nach der Methode der Gesamtemission aus der Neigung der lichtelektrischen Geraden berechnete Grenzwellenlänge λ' stets etwas kleiner war als die direkt beobachtete. Wird mit J der bei der Bestrahlung mit dem schwarzen

---

[1]) Eine kurze Zusammenfassung einiger Ergebnisse dieser Arbeit findet sich in Phys. ZS. **34**, 877, 1933. — [2]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925. —

Körper der Temperatur T erhaltene Photostrom bezeichnet, so gilt nämlich die der Glühelektronen-Emissionsgleichung analoge Beziehung[1])

$$J = M \cdot T^{r} \cdot e^{-\frac{e_0}{kT} \cdot \psi}, \tag{1}$$

in der M, bezogen auf 1 cm² Oberfläche, eine von der universellen Konstanten A_0 (= 60,2 bzw. nach der neueren Theorie 120,4 Amp./cm² Grad²) der Glühelektronenemission verschiedene Konstante, r eine Zahl in der Größenordnung von 2 und ψ das Austrittspotential beim *absoluten Nullpunkt* bedeutet, so daß

$$\lambda' = \frac{h \cdot w_L}{e_0 \cdot \psi} \tag{2}$$

[w_L Lichtgeschwindigkeit] die Grenzwellenlänge bei der Kathodentemperatur $\vartheta = 0$ ist. Bei *Zimmertemperatur* sollten aber nicht nur die Elektronen die Metalloberfläche verlassen können, die mindestens das Energiequant $h \cdot \nu'$ aufgenommen haben, sondern auch Elektronen, die ein etwas kleineres Energiequant absorbiert haben, dafür aber eine so große thermische Zusatzenergie besitzen, daß ihre Gesamtenergie gleich oder größer als $e_0 \cdot \psi$ ist[2]), d. h. bei Zimmertemperatur sollte die beobachtete unscharfe Grenze gegenüber der aus (1) berechneten nach langen Wellen verschoben sein, wie die Versuche auch ergeben hatten.

Da ψ in Gleichung (1) das von der Temperatur *unabhängige* Austrittspotential darstellt, ist zu erwarten, daß die an derselben Metalloberfläche bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen lichtelektrischen Geraden dieselbe Neigung besitzen, also dasselbe Austrittspotential ψ ergeben und sich nur durch die Mengenkonstante M unterscheiden. M ist ein Maß für die Zahl der emittierenden Zentren, welche bei höheren Temperaturen durch die infolge der zusätzlichen Wärmeenergie hinzukommenden Elektronen vergrößert wird. M sollte bei gleichem Temperaturverhältnis um so weniger abnehmen, je tiefer die Kathodentemperaturen liegen, denn nach der Sommerfeldschen Elektronentheorie vermindert sich die mittlere Energie der Elektronen quadratisch mit ϑ. Dies zu untersuchen war eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Auf Grund der gleichen Annahme wie Suhrmann und unter Verwendung des Sommerfeld-Fermi-Diracschen Elektronengases hat nun Fowler in den letzten Jahren eine Theorie der Temperaturabhängigkeit des äußeren Photoeffektes entwickelt, nach welcher sich der Photostrom i für

---

[1]) C. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 594, 1912; **27**, 476, 1914. — [2]) R. Suhrmann, l. c. S. 82; ferner ZS. f. Phys. **54**, 99, 1929, insbesondere S. 107.

dieselbe Anzahl absorbierter Lichtquanten bei der Kathodentemperatur ϑ und der Lichtfrequenz ν durch die Beziehungen

$$\log \frac{i}{\vartheta^2} = \log \left\{ e^{\delta} - \frac{e^{2\delta}}{2^2} + \frac{e^{3\delta}}{3^2} \mp \cdots \right\} + \text{const}, \tag{3}$$

$$\log \frac{i}{\vartheta^2} = \log \left\{ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} \pm \cdots \right) \right\} + \text{const} \tag{4a}$$

darstellen läßt, in denen

$$\delta = -\frac{e_0 \cdot \psi - h \cdot \nu}{k \cdot \vartheta} = \frac{h(\nu - \nu')}{k \cdot \vartheta}. \tag{5}$$

Gleichung (3) gilt für $\delta \leqq 0$, d. h. für die langwellige Seite von λ' bis zu λ', Gleichung (4a) für $\delta \geqq 0$, d. h. für die kurzwellige Seite von λ', aber nur in der Nähe der langwelligen Grenze.

Die Gleichungen (3) und (4a) sind verschiedentlich nachgeprüft worden, aber nur bei Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur, und zwar in der Weise, daß zuerst $\log i/\vartheta^2$ für beliebige positive und negative Werte von δ als Funktion von δ und dann in dasselbe Koordinatensystem die gemessenen Werte $\log i/\vartheta^2$ als Funktion von $h \cdot \nu/k \cdot \vartheta$ eingetragen wurden. Die horizontale Verschiebung der beiden Kurven gegeneinander ergab $e_0 \cdot \varphi/k \cdot \vartheta$. Die hieraus berechneten ψ- bzw. λ'-Werte mußten bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ übereinstimmen.

Man kann jedoch Gleichung (4a) auch direkt prüfen, indem man ihr die Gestalt (4b) gibt:

$$i = \text{const} \cdot \vartheta^2 \cdot \left\{ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} \pm \cdots \right) \right\}, \tag{4b}$$

und das mittels Gleichung (4b) berechnete Verhältnis i_1/i_2 der Empfindlichkeit für eine bestimmte Wellenlänge bei den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 mit dem gemessenen Verhältnis vergleicht. Da die mittlere Energie der Elektronen proportional ϑ^2 abnimmt, sollte sich i_1/i_2 bei gleichem Temperaturverhältnis um so mehr der 1 nähern, je tiefer die Beobachtungstemperaturen liegen. Es war daher von besonderem Interesse, die direkte Gültigkeit der Gleichung (4b) bei tiefen Temperaturen zu prüfen.

Während sich die Gleichungen (3) und (4) bei höheren Temperaturen in unmittelbarer Nähe der langwelligen Grenze bewährt haben, sind in größerer Entfernung von λ' Abweichungen beobachtet worden, die sich darin äußerten, daß die bei zwei verschiedenen Kathodentemperaturen erhaltenen Empfindlichkeitskurven einen gemeinsamen *Schnittpunkt* aufwiesen[1]). Diese Eigentümlichkeit ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß

[1]) R. P. Winch, Phys. Rev. **37**, 1269, 1931; L. W. Morris, ebenda, S. 1263; R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **73**, 709, 1932.

die in größerem Abstand von λ' ausgelösten Elektronen nicht mehr allein durch die Potentialschwelle an der Metalloberfläche, sondern durch zusätzliche Gitterkräfte gebunden sind. Da sich nun solche Gitterkräfte in der Nähe optischer Anomalien der Metalle am stärksten bemerkbar machen sollten, war z. B. bei einer Silberoberfläche in der Nähe des Reflexionsminimums bei 317 mμ eine besondere Art der Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Sie konnte jedoch an einer reinen Silberoberfläche nicht studiert werden, weil λ' für reines Silber bei viel kürzeren Wellen liegt. Die Austrittsarbeit der Silberoberfläche mußte vielmehr durch adsorbierte Kaliumatome herabgesetzt werden. Bei einer die optimale Bedeckung eben überschreitenden Kaliumbesetzung entsteht hierbei ein spektrales Maximum bei 343 mμ[1]), dessen Verlauf sehr wahrscheinlich zum Teil durch das Reflexionsminimum des Silbers bei 317 mμ bedingt ist[2]). Aus diesen Gründen wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes einer solchen Oberfläche bei tiefen Temperaturen untersucht.

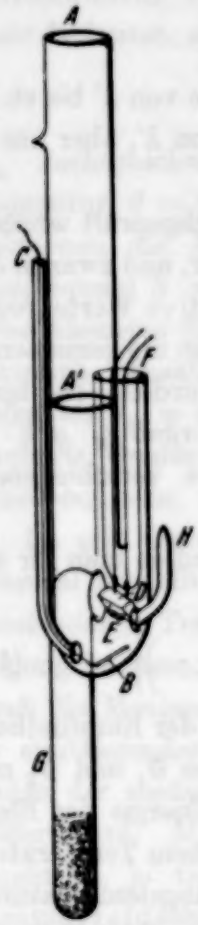


Fig. 1.
Photozelle zur Untersuchung des lichtelektrischen Effektes bei tiefen Temperaturen.

2. *Versuchsanordnung.*

Die Untersuchung des Photoeffektes bei tiefen Temperaturen bietet insofern große experimentelle Schwierigkeiten, als sich Restgase und leichter verdampfbare Substanzen, wie z. B. Alkalimetalle, auf der Kathodenoberfläche kondensieren und einen Temperatureffekt vortäuschen können. Ives und Johnsrud[3]) suchten dies dadurch zu vermeiden, daß sie das zu untersuchende Alkalimetall nicht nur als Kathode, sondern auch als Anode verwendeten und die Kathode klein wählten im Verhältnis zur Anode. Da beide Elektroden, die Anode zuerst, gekühlt wurden, mußten sich Restgase und Dämpfe hauptsächlich auf der Anode niederschlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kondensation solcher Substanzen auf der Kathode dadurch vermieden, daß die Photozelle, die keinerlei Schliffe und Kittstellen besaß, vollständig in das Temperaturbad ein-

[1]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932. —
[2]) H. E. Ives u. H. B. Briggs, Phys. Rev. **38**, 1477, 1931; **40**, 802, 1932. —
[3]) H. E. Ives u. A. L. Johnsrud, Journ. Opt. Soc. **11**, 565, 1925.

tauchte, so daß auch das Quarzfenster A' (Fig. 1) und die Elektrodenzuführungen C und F und damit alle Elektrodenteile gleichzeitig auf die Badtemperatur abgekühlt wurden. Um Kondensation von Luft an A' beim Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs zu vermeiden, war der Raum zwischen den Quarzfenstern A und A' evakuiert. Dieser aus Quarzglas bestehende Teil war durch ein Übergangsstück mit der aus Wolframglas[1]) angefertigten Zelle verbunden.

Das zu untersuchende Metall befand sich zuerst in der Wolframspirale E, aus der es auf die Zellenwandung gedampft wurde. Der dort gebildete spiegelnde Beschlag stand durch die an die Glaswandung angeschmolzene Platinfolie B mit der Kathodenzuführung C in Verbindung. E diente gleichzeitig als Anode und war auf der einen Seite von einer Kappe D aus vakuumgeschmolzenem Nickelblech umgeben, die das Beschlagen des Anodenfußes während des Verdampfungsvorganges verhinderte.

Die Vorbereitung der Zelle geschah in folgender Weise. Vor dem Ansetzen des Anodenrohres heizten wir den Wolframdraht[2]) E in einem gesonderten Gefäß im Hochvakuum aus und versahen ihn dann mit dem zu untersuchenden Metall. Hierauf wurde das Anodenrohr an die gründlich gereinigte Zelle und diese an die Vakuumapparatur angeschmolzen. Nun heizten wir zuerst die Adsorptionskohle in G aus, dann bei warmer Kohle die Zelle und verdampften danach das Metall, das einen scharf begrenzten Spiegel bildete. Jetzt wurde die Zelle bei H abgeschmolzen und so weit, wie sie in das Temperaturbad eintauchen sollte, in eine geerdete Aluminiumfolie gewickelt, um elektrostatische Störungen durch die Badflüssigkeit (flüssige Luft bzw. flüssiger Wasserstoff) zu vermeiden. Das Ansatzrohr G wurde unmittelbar darauf in flüssige Luft getaucht und während der gesamten Versuchsdauer hiermit bzw. mit flüssigem Wasserstoff gekühlt.

Die Meßapparatur war die gleiche wie in einer früheren Veröffentlichung[3]). Das Licht einer Quarzquecksilberlampe oder einer Wolframlampe mit Quarzfenster fiel in einen Quarzmonochromator mit doppelter Zerlegung und gelangte dann durch eine Quarzlinse entweder über ein rechtwinkliges Quarzprisma in eine mit Thermosäule und Panzergalvanometer ausgeeichte

---

[1]) Auch bei dieser Untersuchung bewährte sich das uns von der Firma Osram, Zweigniederlassung Weißwasser O.-L. freundlichst zur Verfügung gestellte Wolframglas durch sein hohes Isolationsvermögen und seine Temperaturbeständigkeit aufs beste; selbst dicke Wolframeinschmelzungen vertrugen das Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. — [2]) Für die freundliche Überlassung des thoriumfreien Wolframdrahtes möchten wir der Osram G. m. b. H., Berlin, unseren verbindlichsten Dank sagen. — [3]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, l. c.

Vergleichsphotozelle, oder, nachdem das Prisma nach unten umgelenkt war, in die Meßzelle. Diese war unterhalb von A fest eingespannt. Bei Tieftemperaturmessungen wurde von unten ein Dewar-Gefäß mit der Badflüssigkeit übergeschoben. Ein Deckel verhinderte das Abkühlen des Zuführungsrohres C. des Fensters A und des Umlenkprismas durch vorbeistreichende kalte Gase.

Die Kathodenzuführung C stand mit einem Fadenelektrometer in Verbindung. Die Photoströme wurden entweder nach der Zeitmeßmethode oder nach der Kondensator-Nullmethode ermittelt[1]).

Zur Aufnahme der lichtelektrischen Geraden verwendeten wir eine Wolfram-Bandlampe[2]) mit Quarzfenster, die in den Strahlengang hinter dem Monochromator eingeschoben werden konnte. Das Licht der Bandenden wurde ausgeblendet, so daß nur das Licht des mittleren Bandteiles von gleichmäßiger Temperatur in die Zelle fiel. Die Temperaturmessung des Lampenbandes erfolgte mit einem Mikropyrometer nach Zwischenschaltung eines der Meßoptik ähnlichen optischen Satzes.

Die Reproduzierbarkeit der Resultate prüften wir in der Weise, daß wir die Gesamtemission bzw. die Empfindlichkeitskurve abwechselnd, z. B. bei 83° abs., dann bei 293° abs., dann wieder bei 83° abs., dann bei 20° und schließlich bei 83° abs., aufnahmen. Wie weiter unten bei der lichtelektrischen Gesamtemission der Berylliumoberfläche und bei der Empfindlichkeitskurve der mit Kaliumatomen besetzten Silberoberfläche gezeigt wird, lagen die Abweichungen der Meßreihen gleicher Temperatur innerhalb der Meßfehlergrenze.

3. *Messungsergebnisse und ihre Deutung.*

a) Lichtelektrische Geraden einer Berylliumkathode bei 293, 83 *und* 20° *abs.* Zur Prüfung der Frage, ob das Austrittspotential ψ bei der Ermittlung aus der Gesamtemission nach Gl. (1) temperatur*un*abhängig erhalten wird, verwendeten wir einen durch Verdampfen in der oben geschilderten Weise hergestellten Berylliumspiegel; denn es war zu erwarten, daß Beryllium eine verhältnismäßig kleine Austrittsarbeit besitzt, so daß es bei Bestrahlung mit der Wolframlampe noch gut meßbare Photoströme aussendet. In Tabelle 1 sind die Gesamtemissionswerte bei der schwarzen

---

[1]) Vgl. Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, S. 120, 135. Berlin 1932. — [2]) Wie A. Becker (Ann. d. Phys. **78**, 83, 1925) zeigte, ist es nicht nötig, als Lichtquelle einen schwarzen Körper zu verwenden, da sich der Einfluß der optischen Eigenschaften des Strahlers und der Kathode weitgehend heraushebt.

Lampentemperatur T und der Kathodentemperatur ϑ eingetragen, und zwar die Kolonnen in der Reihenfolge der Messung.

Tabelle 1.

Lichtelektrische Gesamtemission J eines Berylliumspiegels als Funktion der Temperatur T des Lichtstrahlers bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ.

T^0 abs.	Lichtelektrische Gesamtemission in 10^{-10} Amp.					
	$\vartheta = 83^0$ abs.	$\vartheta = 293^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs.	$\vartheta = 20^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs. Mittelwerte
2084	0,0312	0,0365	0,0321	0,0304	0,0320	0,0318
2140	0,0522	0,0637	0,0532	0,0513	0,0531	0,0528
2193	0,0845	0,1022	0,0846	0,0829	0,0855	0,0849
2245	0,1358	0,1628	0,1362	0,1292	0,1342	0,1354
2296	0,2072	0,2523	0,2105	0,2005	0,2105	0,2094
2360	0,3480	0,408	0,3445	0,3307	0,3434	0,3453
2425	0,565	0,661	0,559	0,538	0,559	0,561
2488	0,872	1,039	0,880	0,852	0,868	0,873
2548	1,322	1,608	1,345	1,290	1,310	1,336
2610	1,997	2,400	2,010	1,948	1,995	2,001

Tabelle 2.

Austrittspotential ψ, wahre langwellige Grenze λ' und relative Mengenkonstante M bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ.

ϑ in ^{0} abs.	ψ in Volt	λ' in mμ	M in Amp./Grad^2
293	3,323	371,2	$8{,}89 \cdot 10^{-11}$
83	3,309	372,8	$6{,}93 \cdot 10^{-11}$
20	3,305	373,3	$6{,}57 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 3.

Lichtelektrische Empfindlichkeit i von Berylliumoberflächen bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ.

Wellenlänge λ in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal		i_{83}/i_{293}	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal		i_{20}/i_{293}
	$\vartheta = 293^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs.		$\vartheta = 293^0$ abs.	$\vartheta = 20^0$ abs.	
365,5	0,434	0,367	0,85	0,588	0,495	0,84
334,1	1,295	0,925	0,71	1,70	1,49	0,88
313,2	2,245	1,915	0,85	4,08	3,46	0,85
302,2	3,71	3,18	0,86	6,75	5,97	0,88
296,7	4,75	4,27	0,90	—	—	—
280,3	11,65	10,60	0,91	18,3	16,92	0,92
265,5	22,80	21,30	0,93	32,6	30,6	0,94
254,0	34,10	32,70	0,96	47,0	44,3	0,94
248,2	40,85	39,40	0,96	55,2	53,1	0,96
239,9	49,5	47,70	0,96	66,2	65,5	0,99
234,5	55,5	54,1	0,97	73,7	70,4	0,96
226,7	65,2	65,3	1,00	87,2	83,0	0,95

Wie man durch den Vergleich der Mittelwerte in der letzten Kolonne mit den Werten in den Kolonnen für $\vartheta = 83^0$ abs. erkennt, betragen die Abweichungen der bei derselben Temperatur erhaltenen Meßwerte von den Mittelwerten zumeist nur einige Promille; die Reproduzierbarkeit der Photoströme bei verschiedenen Temperaturen ist also sehr gut.

Durch Logarithmieren von Gleichung (1) erhält man die Beziehung

$$\log J - 2\log T = \log M - \frac{e_0 \cdot \log e}{k} \cdot \psi \cdot \frac{1}{T} \cdot \qquad (1\,a)$$

Trägt man also $1/T$ als Abszisse, $\log J - 2 \log T$ als Ordinate auf, so müssen die gefundenen Punkte auf der *„lichtelektrischen Geraden"* liegen. In Fig. 2 sind die den Werten der Tabelle 1 entsprechenden lichtelektrischen Geraden eingezeichnet. Da sie parallel verlaufen, ist das Austrittspotential bei einer reinen Berylliumoberfläche in der Tat von Zimmertemperatur bis zu 20^0 abs. herunter unabhängig von der Kathodentemperatur ϑ. Die genauere Berechnung mittels der Methode der kleinsten Quadrate ergibt für ψ die Werte der Tab. 2.

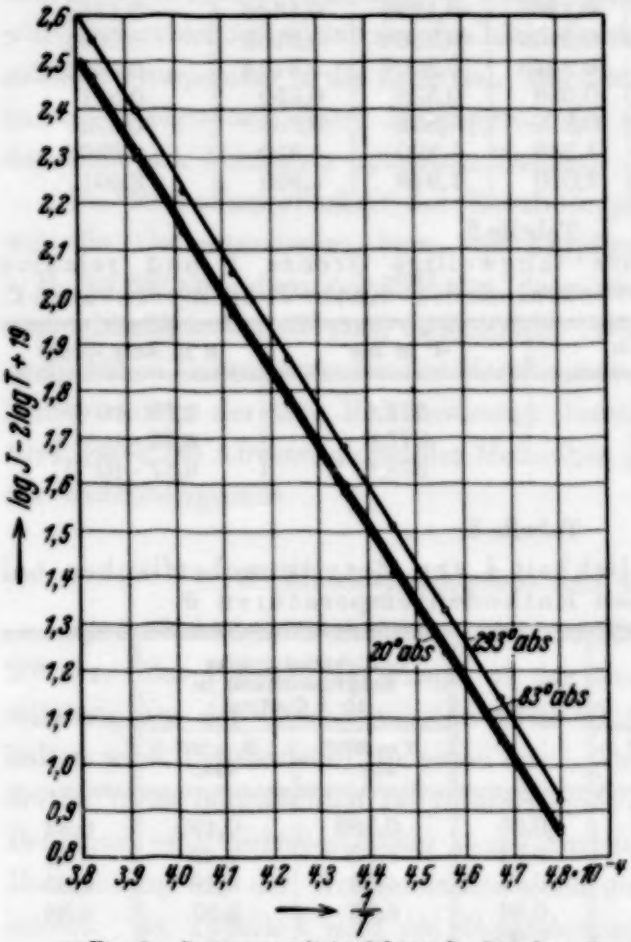


Fig. 2. Gemessene lichtelektrische Geraden einer Berylliumoberfläche bei 293°, 83° und 20° abs.

Ebenso wie das Austrittspotential ist naturgemäß auch die nach Gleichung (2) hieraus berechnete wahre Grenzwellenlänge λ' innerhalb der einige Promille betragenden Meßfehler von der Kathodentemperatur unabhängig. Bei Beryllium vermag also auch die mit abnehmender Temperatur verbundene Verkleinerung der Gitterabstände das Austrittspotential nicht wesentlich zu beeinflussen.

Während φ konstant bleibt, vermindert sich M mit abnehmender Temperatur, da die Zahl der emittierenden Stellen kleiner wird, wenn die bei höherer Temperatur infolge der thermischen Zusatzenergie ausgesandten Elektronen fortfallen. Der neuen Elektronentheorie entsprechend nimmt M von 293 bis 83° abs. stärker (um 22%) ab, als von 83 bis 20° abs. (um 5%), obwohl die Temperatur im zweiten Fall auf $^1/_4$, im ersten auf $^1/_{3,5}$ sinkt.

b) Spektrale Empfindlichkeitskurve einer Berylliumkathode bei 293 *und* 83 *bzw.* 293 *und* 20° *abs.* Wegen der quadratischen Abnahme der Energie

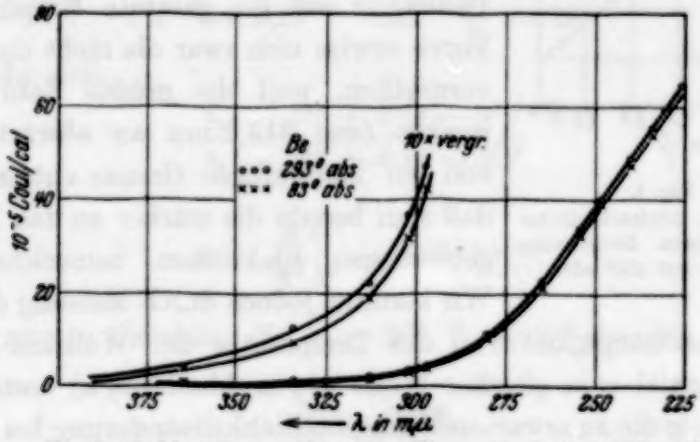


Fig. 3a. Empfindlichkeitskurve eines Berylliumspiegels bei 293° und 83° abs.

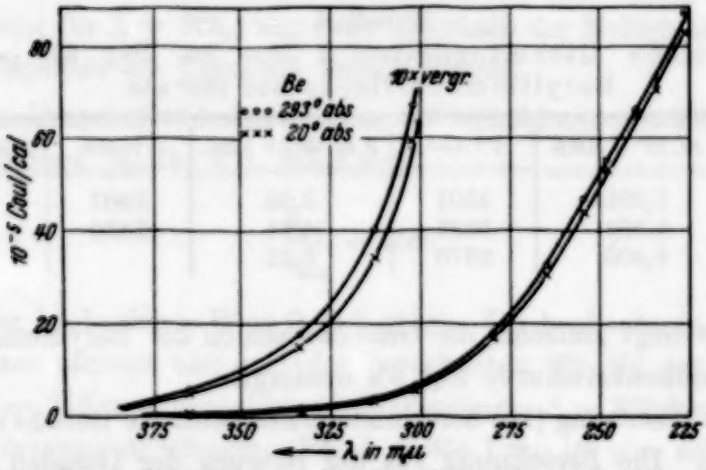


Fig. 3b. Empfindlichkeitskurve eines Berylliumspiegels bei 293° und 20° abs.

der freien Metallelektronen sollte sich die Empfindlichkeitsverminderung mit abnehmender Temperatur um so weniger bemerkbar machen, je niedriger das untersuchte Temperaturgebiet liegt. Um dies zu prüfen, wurde einmal die Empfindlichkeitskurve eines Berylliumspiegels bei 293 und 83° abs., ein andermal die Kurve eines solchen Spiegels bei 293 und 20° abs. untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3, sowie in Fig. 3a und b eingetragen.

Wie man aus dem Vergleich der vierten und siebenten Kolonne von Tabelle 3 erkennt, welche die Empfindlichkeit bei 83 bzw. 20° abs. im Verhältnis zur Empfindlichkeit bei 293° abs. wiedergeben, ist die Empfindlichkeitsabnahme bei Abkühlung auf 83° innerhalb der Meßfehlergrenzen dieselbe, wie die bei Abkühlung auf 20° abs. Dies ist auch auf Grund der Fowlerschen Gleichung (4b) zu erwarten. Eine direkte Anwendung dieser Gleichung auf die gesamte Empfindlichkeitskurve erwies sich zwar als nicht durchführbar, vermutlich, weil die größte Zahl der Meßpunkte (von 313,2 mμ an abwärts) zu weit von der langwelligen Grenze entfernt liegt, so daß sich bereits die stärker an das Metallgitter gebundenen Elektronen bemerkbar machen. Wir konnten jedoch durch Messung der Gesamtemission in Abhängigkeit von der Temperatur der Wolfram-Lampe das Austrittspotential ψ in gleicher Weise wie in Abschnitt a) bestimmen und mit Hilfe von ψ die zu erwartende Empfindlichkeitsänderung bei Abkühlung von 83 auf 20° abs. berechnen.

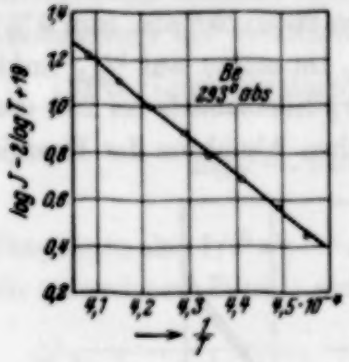


Fig. 4.
Gemessene lichtelektrische Gerade eines Berylliumspiegels bei 293° abs.

Tabelle 4.
Lichtelektrische Gesamtemission J der zu Fig. 3b gehörenden Berylliumoberfläche bei 293° abs.

$T°$ abs.	J in 10^{-12} Amp.	$T°$ abs.	J in 10^{-12} Amp.	$T°$ abs.	J in 10^{-12} Amp.
2200	1,365	2303	3,28	2407	7,55
2230	1,852	2335	4,24	2450	9,95
2270	2,500	2370	5,42		

Tabelle 4 zeigt zunächst die Gesamtemission der Berylliumoberfläche, deren Empfindlichkeitskurve Fig. 3b wiedergibt.

Die nach Gleichung (1a) berechnete lichtelektrische Gerade ist in Fig. 4 eingezeichnet. Die Berechnung aus der Neigung der Geraden ergibt

$$\psi = 3{,}280 \text{ Volt} \quad \text{und} \quad \lambda' = 376{,}2 \text{ m}\mu \text{ [1]}.$$

Für die Berechnung der zu erwartenden Empfindlichkeitsänderung bilden wir das Verhältnis i_1/i_2 der Empfindlichkeiten nach Gleichung (4b)

[1]) Das Austrittspotential dieser Oberfläche unterscheidet sich also verhältnismäßig wenig von dem der Berylliumkathode in Abschnitt a), für die $\psi = 3{,}312$ Volt gefunden wurde.

bei den Kathodentemperaturen ϑ_1 und ϑ_2, indem wir die Potenzen von e in Gleichung (4b) vernachlässigen, was zulässig ist, da bei tiefen Temperaturen

$$e^{-\delta} \ll \frac{\delta^2}{2}.$$

In unserem Fall z. B. ist selbst für den der langwelligen Grenze am nächsten liegenden Meßpunkt bei 365,5 mμ bereits bei 293° abs.

$$e^{-\delta} = 3{,}10^{-4} \quad \text{und} \quad \frac{\delta^2}{2} = 32.$$

Somit ergibt sich

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\vartheta_1^2 + \alpha\,(\nu - \nu')^2}{\vartheta_2^2 + \alpha\,(\nu - \nu')^2}, \tag{6}$$

wobei

$$\alpha = \frac{3\,h^2}{\pi^2\,k^2} = 6{,}96 \cdot 10^{-22}.$$

Setzt man nun in Gleichung (6) $\vartheta_1 = 20°$, $\vartheta_2 = 83°$ abs. ein, so erhält man

$$\frac{i_{20}}{i_{83}} = 0{,}983,$$

d. h. die bei Abkühlung von 83 auf 20° abs. zu erwartende Empfindlichkeitsänderung für $\lambda = 365{,}5$ mμ liegt innerhalb der Meßfehlergrenzen, was mit dem Ergebnis der Tabelle 3 übereinstimmt.

Für die Empfindlichkeitsabnahme bei Abkühlung von 293 auf 83° abs. ergibt Gleichung (6) für $\lambda = 365{,}5$ mμ

$$\frac{i_{83}}{i_{293}} = 0{,}83,$$

während der beobachtete Wert 0,85 beträgt. Die beobachtete Empfindlichkeitsabnahme stimmt also mit der berechneten für die der langwelligen Grenze $\lambda' = 376$ mμ benachbarte Wellenlänge $\lambda = 365{,}5$ mμ innerhalb der Meßfehlergrenzen überein. Für $\lambda = 334{,}1$ mμ ist eine solche Übereinstimmung wegen der nun hinzutretenden stärker an das Metallgitter gebundenen Elektronen nicht mehr zu erwarten.

c) Spektrale Empfindlichkeitskurve einer Wismutkathode bei 293 *und* 83° *abs.* Die Prüfung von Gleichung (6) in unmittelbarer Nähe der langwelligen Grenze läßt sich mit Hilfe von Empfindlichkeitsmessungen an einem Wismutspiegel vornehmen, dessen langwellige Grenze bei 278 mμ lag, also in der Nachbarschaft einer größeren Zahl von Meßpunkten.

Tabelle 5 und Fig. 5 enthalten die Empfindlichkeitswerte bei $\vartheta = 293$ und 83° abs.; Fig. 6 gibt die nach Gleichung (3) bzw. (4) berechnete Fowlersche Kurve und die um ein und denselben Betrag parallel verschobenen Meßpunkte wieder. Wie man aus Fig. 6 ersieht, ist Gleichung (3) bzw. (4) gut erfüllt, da alle Meßpunkte jetzt der langwelligen Grenze genügend benachbart liegen. Aus der für die Deckung notwendigen Horizontalverschiebung berechnen sich bei den Kathodentemperaturen ϑ folgende Werte für ψ und λ':

bei $\vartheta = 293°$ abs.: $\psi = 4{,}37$ Volt; $\lambda' = 282$ mμ,
bei $\vartheta = 83°$ abs.: $\psi = 4{,}43$ Volt; $\lambda' = 278$ mμ.

Der Unterschied von 1,4% liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 5.

Lichtelektrische Empfindlichkeit i einer Wismutoberfläche bei $\vartheta = 293°$ und 83° abs.

Wellenlänge in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal		Wellenlänge in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal	
	$\vartheta = 293°$ abs.	$\vartheta = 83°$ abs.		$\vartheta = 293°$ abs.	$\vartheta = 83°$ abs.
269,9	0,0522	0,0468	239,9	1,091	1,129
265,5	0,1344	0,1232	237,8	1,218	1,260
257,6	0,299	0,268	234,5	1,500	1,450
254,0	0,432	0,407	230,0	1,650	1,690
248,2	0,709	0,680			

Aus dem Verlauf der Empfindlichkeitskurve kann man unter Verwendung der Planckschen Strahlungsgleichung die lichtelektrische Gesamtemission und die lichtelektrische Gerade berechnen und aus deren Verlauf ebenfalls das Austrittspotential bzw. die langwelligen Grenzen ermitteln[1]). Die berechneten Werte der lichtelektrischen Gesamtemission enthält Tabelle 6.

Tabelle 6.

Aus der Empfindlichkeitskurve berechnete lichtelektrische Gesamtemission J für einen Wismutspiegel bei $\vartheta = 293$ und 83° abs.

$T°$ abs.	Lichtelektrische Gesamtemission in Amp.	
	$\vartheta = 293°$ abs.	$\vartheta = 83°$ abs.
1000	$0{,}975 \cdot 10^{-25}$	$0{,}867 \cdot 10^{-25}$
1200	$0{,}911 \cdot 10^{-21}$	$0{,}8245 \cdot 10^{-21}$
1400	$0{,}6675 \cdot 10^{-18}$	$0{,}6155 \cdot 10^{-18}$
1600	$0{,}986 \cdot 10^{-16}$	$0{,}920 \cdot 10^{-16}$
1800	$0{,}4954 \cdot 10^{-14}$	$0{,}4748 \cdot 10^{-14}$

[1]) R. Suhrmann, l. c.

Aus ihnen berechnen sich[1]) für r in Gleichung (1) die folgenden Werte: bei $\vartheta = 293^0$ abs. $r = 2{,}6$, bei $\vartheta = 83^0$ abs. $r = 3{,}0$. Die mit diesen r-Werten aus den Zahlen der Tabelle 6 errechneten lichtelektrischen Geraden zeigt Fig. 7. Die Richtungsfaktoren der Geraden ergeben:

bei $\vartheta = 293^0$ abs.:

$\psi = 4{,}48$ Volt;

$\lambda' = 275$ mμ,

bei $\vartheta = 83^0$ abs.:

$\psi = 4{,}46$ Volt;

$\lambda' = 277$ mμ.

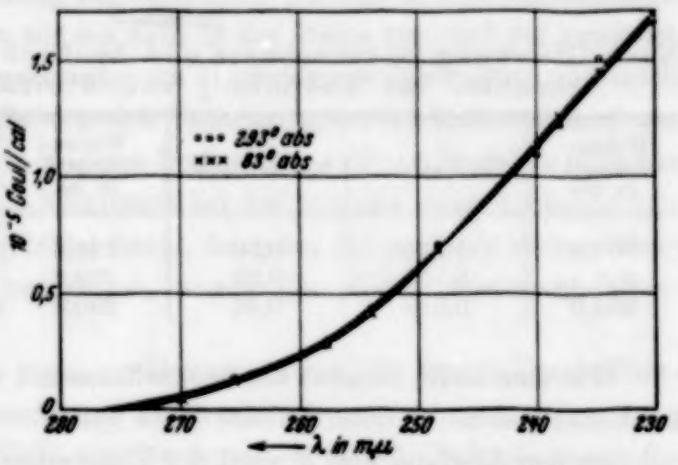


Fig. 5. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurve eines Wismutspiegels bei 293 und 83° abs.

Auch diese Werte unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht voneinander und stehen in gutem Einklang mit den nach der Fowlerschen

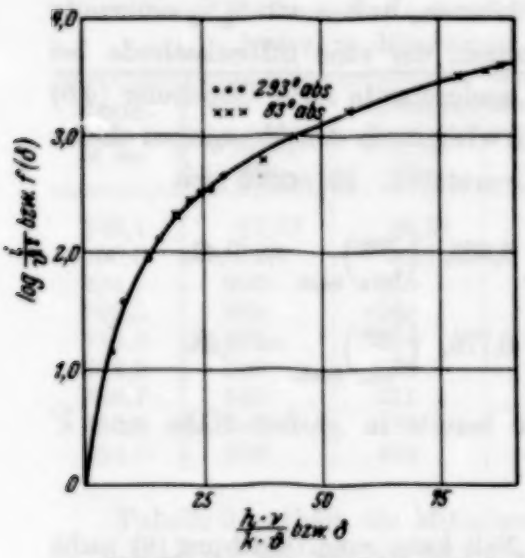


Fig. 6. Ausgezogene Kurve: nach Gleichung (3) und (4) berechnete Fowlersche Kurve. Eingetragene Punkte: Meßwerte bei 293 u. 83° abs.

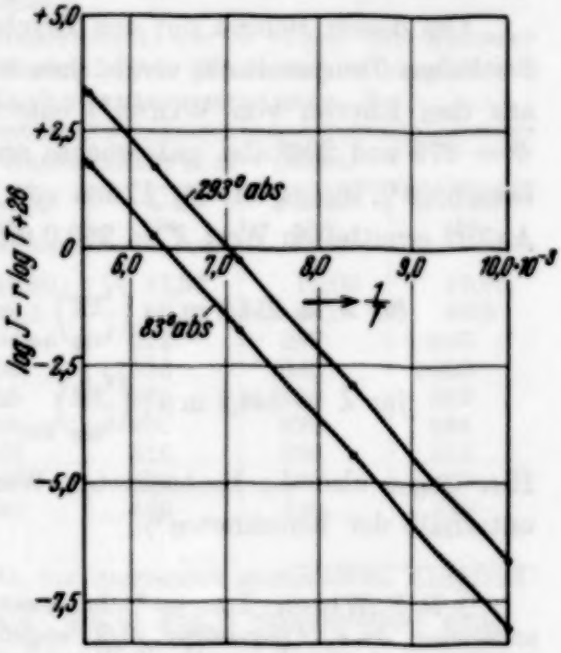


Fig. 7. Berechnete lichtelektrische Geraden eines Wismutspiegels bei 293 und 83° abs.

Methode ermittelten. Als Mittelwert erhält man für den Wismutspiegel $\lambda' = 278$ mμ.

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **54**, 99, 1929.

Zur Prüfung von Gleichung (6) sind in Tabelle 7 die nach Gleichung (6) berechneten und die beobachteten Verhältnisse i_{83}/i_{293} eingetragen.

Tabelle 7.
Nach Gleichung (6) berechnete und beobachtete Empfindlichkeitsabnahme bei Abkühlung von $\vartheta = 293°$ auf $\vartheta = 83°$ abs.

Wellenlänge λ in mμ	$(i_{83}/i_{293})_{ber.}$	$(i_{83}/i_{293})_{beob.}$	Wellenlänge λ in mμ	$(i_{83}/i_{293})_{ber.}$	$(i_{83}/i_{293})_{beob.}$
269,9	0,910	0,90	248,2	0,992	0,96
265,5	0,958	0,92	239,9	0,994	1,03
254,0	0,989	0,94	230,0	0,998	1,03

Wie man sieht, stimmt die beobachtete mit der berechneten Empfindlichkeitsabnahme in unmittelbare Nähe von $\lambda' = 278$ mμ überein; mit zunehmendem Abstand von λ' wird der Unterschied größer, und zwar ist die beobachtete Abnahme zunächst kleiner, dann größer als die berechnete. Je mehr wir uns also von der langwelligen Grenze entfernen, desto stärker tritt der Einfluß der wirklich freien Elektronen gegenüber einer Temperaturbeeinflussung der ans Gitter stärker gebundenen Elektronen zurück.

Um diesen Befund mit den Ergebnissen der Temperaturbeeinflussung bei hohen Temperaturen vergleichen zu können, haben wir i_1/i_2 einerseits aus den Kurven von Winch[1]) entnommen, der eine Silberkathode bei $\vartheta = 873$ und 296° abs. untersuchte und andererseits nach Gleichung (4b) berechnet[2]), indem wir für λ' den von Fowler nach den Messungen dieses Autors ermittelten Wert $\lambda' = 260{,}0$ mμ benutzten. Es ergab sich

$$\text{für } \lambda = 254{,}0 \text{ m}\mu;\ \left(\frac{i_{296}}{i_{873}}\right)_{ber.} = 0{,}535,\ \left(\frac{i_{296}}{i_{873}}\right)_{beob.} = 0{,}41,$$

$$\text{für } \lambda = 248{,}2 \text{ m}\mu;\ \left(\frac{i_{296}}{i_{873}}\right)_{ber.} = 0{,}776,\ \left(\frac{i_{296}}{i_{873}}\right)_{beob.} = 0{,}48.$$

Hier liegen also die beobachteten Werte bereits in großer Nähe von λ' unterhalb der berechneten[3]).

---

[1]) R. P. Winch, l. c. — [2]) In diesem Fall kann man Gleichung (6) nicht anwenden, da $e^{-\delta}$ gegenüber $\delta^2/2$ wegen der höheren Temperatur nicht vernachlässigt werden darf. — [3]) Bei der Anwendung der gleichen Berechnung auf die Messungen von L. A. Dubridge u. W. W. Roehr (Phys. Rev. **39**, 99, 1932), die entgastes Palladium ($\lambda' = 248{,}5$ mμ) untersuchten, liegt das beobachtete Abnahmeverhältnis für $\lambda = 239{,}9$ mμ (also dicht an der langwelligen Grenze) merkwürdigerweise höher als das berechnete

$$\left[\left(\frac{i_{305}}{i_{1078}}\right)_{ber.} = 0{,}54,\ \left(\frac{i_{305}}{i_{1078}}\right)_{beob.} = 0{,}63\right].$$

d) Spektrale Empfindlichkeitskurve einer reinen Silberkathode, bedeckt mit Kalium in atomarer Verteilung (Bedeckung > optimal) bei 293, 83 *und* 20^0 *abs.* Für die Untersuchung der mit atomar verteiltem Kalium bedeckten Silberoberfläche bereiteten wir die Zelle in der Weise vor, daß wir zunächst den Silberspiegel durch Verdampfen im Hochvakuum herstellten und nach dem Abschmelzen der Zelle von der Vakuumapparatur Kaliumdampf aus einem seitlichen Ansatzrohr langsam hinzutreten ließen. Nachdem sich das schon früher beobachtete [1]) Maximum bei 343 mμ mit einer Ausbeute von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal ausgebildet hatte, das einer die optimale soeben überschreitenden Bedeckung entspricht, wurde das Kaliumansatzrohr abgeschmolzen.

Als Lichtquelle wurde bei dieser Messung sowohl die Quarz-Quecksilberlampe als auch die Wolframlampe verwendet.

Obgleich sich in der Zelle atomar verteiltes Kalium befand, waren die Messungen bei verschiedenen Temperaturen auch bei diesen Versuchen sehr gut zu reproduzieren. Tabelle 8 zeigt einige Werte, die abwechselnd bei 293, 83, 293, 83, 20 und 83^0 abs. erhalten wurden.

Tabelle 8.

Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitswerte eines mit atomar verteiltem Kalium bedeckten Silberspiegels (Bedeckung > optimal) bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ.

Wellenlänge λ in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal					
	$\vartheta = 293^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs.	$\vartheta = 293^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs.	$\vartheta = 20^0$ abs.	$\vartheta = 83^0$ abs.
546,1	17,18	15,31	16,80	15,57	15,00	15,83
500,0	55,0	50,7	53,3	50,1	48,0	49,8
404,7	300	266	294	272	267	283
350,0	966	1068	956	1016	1043	1050
313,2	305	284	305	279	286	282
302,2	326	279	322	282	276	281
296,7	345	321	348	316	330	321
265,5	388	425	386	421	432	429
254,0	398	439	399	428	448	438

Tabelle 9 enthält die Mittelwerte der insgesamt gemessenen Empfindlichkeitswerte bei 293, 83 und 20^0 abs., die in Fig. 8 eingezeichnet sind.

Aus Tabelle 9 ersieht man, daß bei der Wellenlänge, die der langwelligen Grenze am nächsten kommt, der neuen Elektronentheorie entsprechend kein Unterschied der Empfindlichkeit bei 83 und 20^0 abs. innerhalb der Meßfehler vorhanden ist. Mit zunehmender Entfernung von λ' macht sich jedoch bei

[1]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, l. c.

Abkühlung von 83 auf 20° abs. ein Temperatureinfluß bemerkbar, der allerdings im Verhältnis zu der Empfindlichkeitsänderung zwischen 293 und 83° abs. sehr klein ist. Bei etwa 370 mμ schneiden sich die Empfindlichkeitskurven (Fig. 8) und bewirken hierdurch ein steileres Hervortreten des spektralen Maximums bei 343 mμ. Auch das darauf folgende Minimum ist bei tiefer Temperatur deutlicher ausgeprägt. Auf der kurzwelligen Seite des Minimums ist die Empfindlichkeit bei tiefer Temperatur höher als bei Zimmertemperatur und auch bei Abkühlung von 80 auf 20° abs. ist noch eine deutliche Empfindlichkeitszunahme festzustellen. Die gesamte prozentuale Empfindlichkeitszunahme bei Abkühlung von 293 bis 20° abs. ist an der Stelle des Minimums fast die gleiche wie auf der kurzwelligen Seite des Minimums.

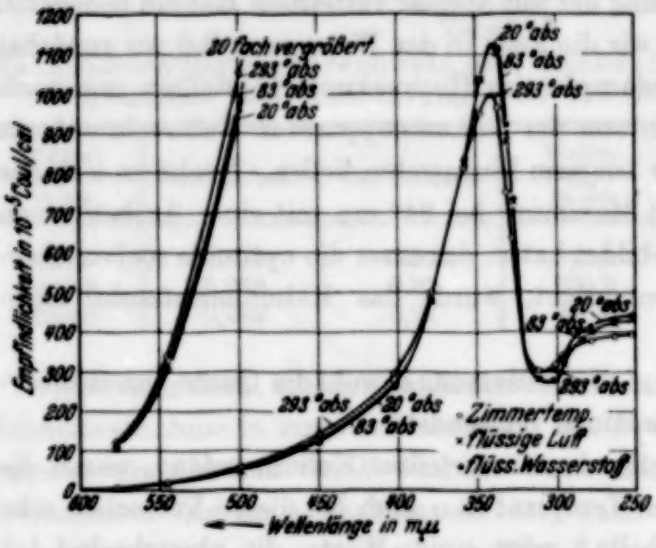


Fig. 8. Empfindlichkeitskurve von atomar verteiltem Kalium auf einem durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellten Silberspiegel (Bedeckung > optimal) bei 293, 83 und 20° abs.

Tabelle 9.

Lichtelektrische Empfindlichkeit i eines mit atomar verteiltem Kalium bedeckten Silberspiegels (Bedeckung > optimal) bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ.

Wellenlänge λ in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal			Wellenlänge λ in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal		
	$\vartheta = 293°$ abs.	$\vartheta = 83°$ abs.	$\vartheta = 20°$ abs.		$\vartheta = 293°$ abs.	$\vartheta = 83°$ abs.	$\vartheta = 20°$ abs.
577,9	5,78	5,63	5,63	334,1	760	885	932
546,1	16,99	15,57	15,00	330,0	646	734	742
500,0	54,2	50,2	48,0	313,2	305	282	286
450,0	143	130,5	123,7	302,2	324	281	276
404,7	297	274	267	296,7	347	319	330
380,0	504	485	486	280,3	384	404	421
360,0	821	830	848	265,5	387	425	432
350,0	961	1045	1043	254,0	399	435	448
340,0	972	1109	1120				

Nehmen wir an, daß der Verlauf der Empfindlichkeitskurve des mit Kalium bedeckten Silbers durch das Vorhandensein einer optischen Anomalie des Silbers bedingt ist, so zeigt sich also, daß der Schnittpunkt der bei zwei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Empfindlichkeitskurven auf der langwelligen Seite des Reflexionsminimums vielleicht durch dessen Temperaturabhängigkeit[1]) erklärt werden kann. Ferner erkennt man, daß ein Temperatureffekt auch noch in Temperaturgebieten zu beobachten ist, in denen sich die Eigenenergie der freien Elektronen mit der Temperatur so wenig ändert, daß eine Empfindlichkeitsabnahme infolge der Verminderung der thermischen Zusatzenergie nicht mehr eintritt. Die Temperaturbeeinflussung macht sich allerdings nicht mehr in der Nähe der langwelligen Grenze bemerkbar, sondern in den Spektralbereichen, in welchen die stärker ans Metallgitter gebundenen Elektronen ausgelöst werden. Sie ist um so kleiner, je tiefer die Temperatur gesunken ist, aber bei Abkühlung von 83 auf 20° abs. noch deutlich zu erkennen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre wertvolle Unterstützung mit experimentellen Hilfsmitteln zu größtem Dank verpflichtet.

---

[1]) Vgl. J. Ebeling, ZS. f. Phys. **32**, 489, 1925.

Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10381 Å.

Von **W. Scheib** und **K. Hedfeld** in Bonn.

(Eingegangen am 15. September 1934.)

Das Rotationsschwingungsspektrum der Blausäure wird im Bereiche 7600 bis 11500 Å mittels photographischer Methoden an einem großen Rowland-Konkavgitter aufgenommen. Außer den bereits von Badger und Binder aufgenommenen Banden bei 7912 und 8563 Å wird eine neue Bande bei 10381 Å gefunden. Die lineare Struktur der HCN-Molekel ermöglicht die Analyse der Rotationsstruktur durch Anwendung der Kombinationsbeziehungen zweiatomiger Moleküle. Das Trägheitsmoment wird zu $20{,}00 \cdot 10^{-40}$ g cm² für den Anfangs- und $19{,}44 \cdot 10^{-40}$ g cm² für den Endzustand bestimmt. Der Kernabstand der C—N-Bindung beträgt $1{,}17 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Analyse der Rotationsfeinstruktur mehratomiger Moleküle bietet so viele Schwierigkeiten mannigfacher Art, daß es bisher erst bei einigen einfachen Molekülen gelungen ist, sie vollständig durchzuführen. Mecke[1]) und seine Mitarbeiter haben das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes zu entwirren vermocht, ohne daß es bisher gelungen wäre, nach diesem Schema andere Moleküle von Dreiecksgestalt zu analysieren. Aber schon vorher war mit Erfolg versucht worden, die bei der Einordnung zweiatomiger Spektren verwandten Kombinationsbeziehungen auf solche mehratomigen Moleküle anzuwenden, bei denen man eine lineare Anordnung der Atome und damit nur *ein* Trägheitsmoment erwarten durfte, nämlich beim Acetylen, C_2H_2 [2]), und der Blausäure, HCN [3]). Ja, selbst die Analyse des sich aus zwei CH_2-Radikalen aufbauenden Äthylens, C_2H_4 [4]), ließ sich auf das Problem eines annähernd symmetrischen Kreisels zurückführen, dessen Rotationscharakter noch ganz dem eines gestreckten zweiatomigen Moleküls entspricht. Die von Adel und Barker[5]) angegebene Schwingungsanalyse

---

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933; W. Baumann u. R. Mecke, ebenda **81**, 445, 1933; F. Freudenberg u. R. Mecke, ebenda **81**, 465, 1933. — [2]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ebenda **64**, 151, 1930; W. H. J. Childs u. R. Mecke, ebenda **64**, 162, 1930; R. Mecke, ebenda **64**, 173, 1930; K. Hedfeld u. P. Lueg, ebenda **77**, 446, 1932. — [3]) R. M. Badger u. J. L. Binder, Phys. Rev. (2) **37**$_2$, 800, 1931. — [4]) W. Scheib u. P. Lueg, ZS. f. Phys. **81**, 764, 1933. — [5]) A. Adel u. E. F. Barker, Phys. Rev. (2) **45**, 277, 1934.

des HCN-Spektrums, nach der in dem heute mittels photographischer Methoden zugänglichen Gebiet eine ganze Anzahl von Rotationsschwingungsbanden zu erwarten sind, ließ es als lohnend erscheinen, sich noch einmal mit dem Problem des Blausäuremoleküls zu befassen. Da jedoch die Herstellung großer Schichtdicken wegen der Giftigkeit des Gases und dem über Zimmertemperatur liegenden Siedepunkt nicht leicht zu bewerkstelligen ist, andererseits die Absorption des Gases an sich schon gering ist, und schließlich fast alle im Schwingungsspektrum angegebenen Banden als Kombinationsschwingungen gedeutet sind, konnte man schon im voraus erwarten, daß die Ausbeute bei der Durchmusterung des Gebietes von 7600 bis 11500 Å nicht allzugroß sein würde. So erhielten wir denn auch außer den bereits von Badger und Binder[1]) gefundenen Banden bei 7912 und 8563 Å nur eine neue Bande, nämlich die als $3\,\nu_3$ gedeutete bei 10381 Å. Es ist möglich, daß auch die bei 11300 Å zu erwartende Bande $4\,\nu_1$ vorhanden ist. Sie ist jedoch von den Linien einer an gleicher Stelle liegenden Wasserdampfbande überlagert und außerdem so schwach, daß von einer Ausmessung abgesehen wurde. Auch die beiden von Badger und Binder angegebenen Banden konnten nicht wesentlich besser erhalten werden, so daß wir von der Mitteilung unserer Messungen an diesen Banden absehen, vielmehr die aus der Analyse der neuen Bande bei 10381 Å sich ergebenden Werte der Molekülkonstanten als Bestätigung der von den beiden Forschern angegebenen betrachten. Auch hinsichtlich der Beziehungen unserer Messungen zu denen im fernen Ultrarot, der Diskussion der Struktur des Blausäuremoleküls, der Berechnung der Dissoziationsenergie und der Schwingungsstruktur sei auf die beiden Arbeiten von Badger und Binder und Adel und Barker verwiesen.

Die Aufnahmen wurden mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,3 m Krümmungsradius mit einer Dispersion von 2,54 Å/mm gemacht. Als Absorptionsrohr diente ein Eisenrohr von 6 m Länge, durch das das Licht eines kleinen Einfadenlämpchens mit etwa 7 Amp. Strombelastung hindurchgeschickt wurde. Die zweite Ordnung des Gitterspektrums wurde durch ein Rotfilter ausgeblendet. Das Blausäuregas wurde aus Natriumcyanid und Schwefelsäure entwickelt. Als Plattenmaterial dienten Agfa-Infrarotplatten 810, 855, 950 und 10600. Die letzteren wurden uns von der Filmfabrik Wolfen-Bitterfeld zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen. Die Belichtungszeit betrug etwa 40 Stunden. Da die Bande relativ schwach ist, verzichten wir auf die

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 792.

Angabe von Intensitäten und bemerken nur, daß die beiden Zweige der Bande ungefähr gleiche Intensität haben und daß, wie zu erwarten ist, kein Intensitätswechsel innerhalb der beiden Zweige stattfindet. Eisenlinien dritter Ordnung dienten als Normale bei der Ausmessung. Obwohl die Bande auf der Platte recht gut sichtbar ist, war eine direkte Ausmessung der Linien unter der Meßmaschine nicht möglich. Die Linien wurden daher auf der Platte anpunktiert und die Punkte unter der Meßmaschine gemessen. Die Genauigkeit dürfte, zumal die Linien noch diffus sind, demnach 0,1 bis 0,4 Å nicht übersteigen, genügt aber für eine eindeutige Zuordnung.

Tabelle 1.

J	R	P	$\Delta_2 F'(J)$	$\frac{\Delta_2 F'(J)}{J+1/2}$	$\Delta_2 F''(J)$	$\frac{\Delta_2 F''(J)}{J+1/2}$
0	9635,61?					
1	38,60?	9630,36?	8,24?	5,49?	8,44?	5,63?
2	41,01	27,17	13,84	5,54	14,30	5,72
3	43,73	24,30	19,43	5,55	20,06	5,73
4	46,20	20,95	25,25	5,61	26,12	5,80
5	48,54	17,61	30,93	5,62	31,71	5,77
6	51,40	14,49	36,91	5,68	36,93	5,68
7	53,51	11,61	41,90	5,59	43,80	5,84
8	55,64	07.60	48,04	5,65	49,11	5,78
9	58,30	04,40	53,90	5,67	54,74	5,76
10	60,31	00,90	59,41	5,66	60,80	5,79
11	62,17	9597,50	64,67	5,62	66,35	5,77
12	64,50	93,96	70,54	5,64	71,72	5,74
13	66,52	90,45	76,07	5,63	78,05	5,78
14	68,52	86,45	82,07	5,66	83,61	5,77
15	70,52	82,91	87,61	5,65	89,53	5,78
16	72,26	78,99	93,27	5,65	95,39	5,78
17	74,13	75,13	99,00	5,66	101,12	5,78
18		71,14			107,28	5,80
19		66,85				
20		62,34				
21		58,69				

Die lineare Struktur des Blausäuremoleküls gestattet die Anwendung der Kombinationsbeziehungen zweiatomiger Moleküle zur Analyse. Die Rotationsniveaus des oberen und unteren Schwingungszustandes wurden durch die Beziehungen getrennt:

$$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) \sim 4B'(J+1/2)$$

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) \sim 4B''(J+1/2).$$

Tabelle 1 gibt die Schwingungszahlen der Linien des P- und R-Zweiges (ein Q-Zweig konnte nicht beobachtet werden), bezogen auf Luft, sowie die

aus den Kombinationsbeziehungen errechneten Werte der $\Delta_2 F'(J)$ und $\Delta_2 F''(J)$ und die durch die jeweiligen $J + {}^1/_2$ dividierten Werte dieser Größen.

Die der Quantenzahl $J = 1$ zuzuschreibenden Frequenzen sind unsicher, daher auch die daraus errechneten Werte von $\frac{\Delta_2 F'(J)}{J+\frac{1}{2}}$ und $\frac{\Delta_2 F''(J)}{J+\frac{1}{2}}$. Die Werte für $B(J=0)$ wurden aus der Reihe der B-Werte graphisch extrapoliert. Sie betragen für $B' = 1{,}425$ und für $B'' = 1{,}385$. Daraus errechnet sich das Trägheitsmoment der HCN-Molekel zu $20{,}00 \cdot 10^{-40}$ g cm² für den Anfangs- und $19{,}44 \cdot 10^{-40}$ g cm² für den Endzustand. Der Kernabstand der C≡N-Bindung beträgt etwa $1{,}17 \cdot 10^{-8}$ cm, die Schwingungszahl der Nullinie errechnet sich zu $\nu_0 = 9632{,}9$.

Bonn, August 1934.

Atomzertrümmerungsversuche mit H und He an leichten Elementen.

Von **R. Döpel** in Würzburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1934.)

Zertrümmerung von Be mit Protonen zwischen 80 und 120 kV; Ausbeute bei 120 kV wie bei Li und Bor; Reichweite 6,5 mm. Die Zerfallszeit von Li, Be und Bor ist kleiner als 0,15 Sekunden. Die Zertrümmerbarkeit von Li, Be und Bor mit He liegt unter der Beobachtungsgrenze.

In bezug auf Atomzertrümmerungsversuche durch Protonen nahm Be unter den leichten Elementen bisher eine merkwürdige Ausnahmestellung ein. Während der Zertrümmerungsprozeß bei Li weitgehend geklärt ist[1]) und über die Zertrümmerung von Bor und Kohlenstoff jedenfalls bereits detailliertes, deutungsfähiges Material vorliegt, scheint bei Be die Zertrümmerung mit Protonen überhaupt noch als solche in Frage gestellt zu sein. Dafür folgende Übersicht über die bisherigen Ergebnisse:

Tabelle 1. Bisherige Zertrümmerungsversuche mit $H^1 \rightarrow$ Be.

Beobachter	Reichweite	Zertrümmerungsschwelle in kV	Ausbeute relativ zu Li und Bor
Cockcroft u. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 240, 1932	1. Einige wenige helle Szintillationen	(250 kV ?)	$W_{Be} = 6 \cdot 10^{-3}\, W_{Li}$ $= 15 \cdot 10^{-3}\, W_{B}$
	2. Eine viel größere Zahl schwacher Szintillationen; $R > 1{,}2$ cm	500 kV	—
F. Kirchner, Phys. ZS. **34**, 781, 1933	2 ... 4 cm (Wilsonkammer)	(130 kV ?)	Mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei Li und B
Oliphant u. Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 272, 1933	Nicht bestimmbar	200 kV	Kleiner Effekt evtl. Borverunreinigung
Livingston, Henderson u. Lawrence, Phys. Rev. **44**, 215, 1933	3,3 cm bei wenigen $R = 6{,}6$ cm (Spitzenzähler)	900 kV	—

[1]) J. D. Cockcroft u. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 237, 1932; F. Kirchner, Phys. ZS. **34**, 777, 1933; M. L. Oliphant, E. S. Shire u. B. M. Crowther, Nature **133**, 377, 1934.

Ferner liegen eine Anzahl amerikanische Kurzberichte über Zertrümmerung von Be durch H^2 und He vor, bei denen je nachdem Protonen, Neutronen, α-Teilchen und γ-Quanten beobachtet wurden, stets aber nur bei Spannungen über 600 kV.

Alle Beobachtungen haben gemeinsam: viel höhere Zertrümmerungsschwelle als bei Li und Bor [20 bzw. 30 kV[1])] und um mehrere Zehnerpotenzen kleinere Ausbeute. Daher läßt sich besonders bei den höheren Spannungen in Anbetracht der durchaus nicht charakteristischen Reichweite wahre Be-Zertrümmerung von Zertrümmerung an Verunreinigungen nur bei sehr kritischer Beobachtungsmethode unterscheiden[2]).

Die Zertrümmerung von Be durch H muß also nach den bisherigen Versuchen als fraglich erscheinen; jedenfalls hat sie quantitativ einen ganz anderen Charakter als die von Li und Bor. Andererseits liegt nun nach Gamow die Eindringungswahrscheinlichkeit eines Protons in einen Kern für Be gerade zwischen der für Li und Bor. Es scheint also hier entweder ein Widerspruch mit der Gamowschen Theorie vorzuliegen, oder aber der Be-Kern verhält sich gegenüber dem eingedrungenen Proton so stabil, daß dieses den Kern wieder verlassen kann, ohne in diesem eine bleibende Veränderung hervorzurufen. Letzterem steht die Tatsache gegenüber, daß der Be-Kern durch α-Teilchen ziemlich leicht beeinflußt wird (γ- und Neutronenemission).

Deshalb wurde die Zertrümmerung von Be durch Protonen erneut in Angriff genommen; ferner wurden geprüft: die Zertrümmerungswahrscheinlichkeit beim He-Stoß und die Lebensdauer zertrümmerbarer Kerne nach Eindringen des Protons.

§ 1. Methode und Apparatur.

Zur Erzeugung rascher Protonen wurde die W. Wiensche Nachbeschleunigungsmethode benutzt; diese Methode ist in dem hochspannungstechnisch beherrschbaren Bereich allen anderen Methoden infolge der hohen Protonenströme überlegen.

a) Hochspannungserzeugung. Die Hochspannungsanlage wurde im Institut aus zum Teil alten Einzelteilen gebaut und speziell der W. Wienschen Methode angepaßt. Da das Entladungsrohr relativ hohe Ströme erfordert (5 . . . 50 Milliamp.), das Beschleunigungsrohr dagegen bei kleinerem Strom hohe Spannung, so wurde für ersteres ein Transformator

[1]) R. Döpel, ZS. f. Phys. **81**, 821, 1933. — [2]) Siehe die schönen, vorbildlichen Versuche von J. D. Cockcroft und T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 704, 1934.

in Greinacher-Schaltung (H.-T.), für das letztere dagegen ein einphasig ausgenutzter Induktor (I.) benutzt.

Fig. 1 zeigt die Gesamtanlage (halbschematisch). K_1, K_2, K_3 sind Meyrowsky-Kondensatoren von 0,01, 0,05, 0,05 Mikrofarad. Z.-T. ist ein im Institut gebauter Zwischentransformator 2 : 1, der die vom Induktor herrührende hohe Isolationsbeanspruchung des Hochspannungstransformators zum Teil übernimmt. $G_{1,2,3}$ sind vertikal angeordnete Glühventile; die zugehörigen Heiztransformatoren H.-$T._{1,2,3}$ dienen gleichzeitig als Durchführung durch den Lichtschutz der Glühventile. Unvermeidbare plötzliche Entladungen einer Kondensatoren-Hochspannungsquelle

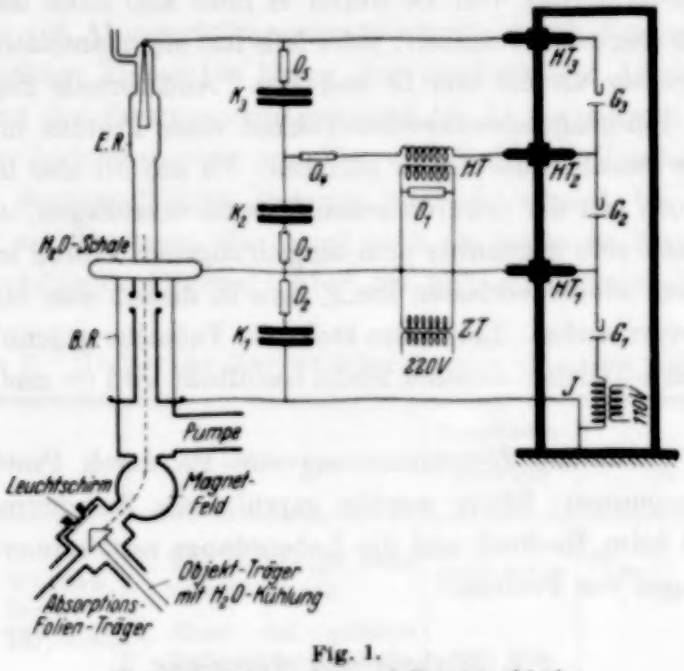


Fig. 1.
Hochspannungsanlage und Kanalstrahlrohr.

bilden bekanntlich immer eine Wanderwellengefahr für das Leitungsnetz der Umgegend. Deshalb wurden an den mit O_n bezeichneten Stellen Ocelit-Widerstände[1]) eingebaut, wodurch diese Gefahr weitgehend herabgesetzt wurde.

b) Kanalstrahlapparatur. Fig. 2 zeigt die Zertrümmerungsanlage. In dem durch die Flaschen isolierten Blechbehälter befindet sich die Gaserzeugungs- und Durchströmungsanlage (H_2, O_2, He); der heraushängende

[1]) Der Firma Conradty, Nürnberg (Elektroden und galvanische Kohlen) bin ich für mehrere Ocelit-Widerstände zu freundlichem Dank verpflichtet. Die normale Verwendungsart dieser Widerstände als Überspannungsschutz ist eine andere; sie haben sich aber auch in der vorliegenden Schaltung gut bewährt.

Zylinder ist ein Blei-Röntgenstrahlschutz. Es wurden Kanalstrahl-Rohrtypen aus Glas, Quarz und Metall benutzt. Bei hoher Spannung hat sich das bei der ersten Arbeit benutzte Glasrohr bis jetzt als am vorteilhaftesten bewährt (Preis und Ausbeute). Die auf Hochspannung befindliche Kathode muß selbstverständlich H_2O-gekühlt sein. Die Nachbeschleunigung erfolgt

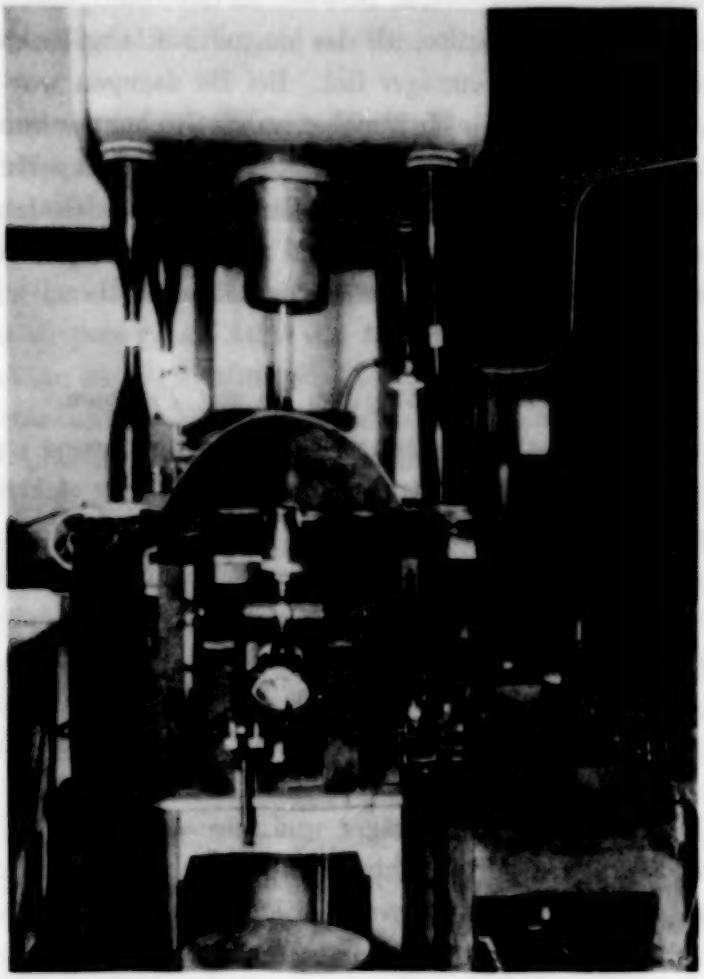


Fig. 2.
Atomzertrümmerungsrohr mit Beobachtungsstand.

in einem Glaszylinder zwischen polierten Messingelektroden. Nachdem der Strahl eine Magnetfeldkammer durchlaufen hat, fällt er auf einen drehbaren, prismatischen Objektträger (H_2O-Kühlung), der einen leichten Vergleich zweier Substanzen ermöglicht. Zwischen Objekt und Leuchtschirm kann ein halbzylindriger Absorptionsfolienträger gedreht werden. Je nach der Reichweite befindet sich der Leuchtschirm im Vakuum oder außerhalb ($F = 120\,\text{mm}^2$, Abstand vom Objekt 18 mm); im letzteren

Falle treten die Strahlen durch eine dünne Cellophanfolie aus ($F = 120$ mm^2, Luftäquivalent etwa 1,6 cm). Der Leuchtschirm trägt nach innen zu in allen Fällen einen Lichtschutz aus drei Lagen Al (Luftäquivalent $3 \cdot 0{,}8$ mm).

c) Beobachtung. Beobachtet wurde mit Lupe bzw. Spitzenzähler (mit Elektrometer). Bei kräftigen Li-α-Szintillationen wurde gelegentlich mit unbewaffnetem Auge beobachtet, z. B. wenn an der Häufigkeit der Szintillationen kontrolliert werden sollte, ob der magnetisch abgelenkte Protonenstrahl günstig auf den Objektträger fiel. Bei Be dagegen war mit bloßem Auge nur ein verschwommenes Fluktuieren wahrnehmbar; es wurden mehrere Lupen benutzt, u. a. auch ein Zeiss-Orthoskop Okular (Apertur 0,8). Bei größeren Teilchenzahlen wurde ein bestimmter Teil des Gesichtsfeldes abgeblendet, so daß die zu beachtende Zahl möglichst 40 pro Minute nicht überstieg. Die Protonenströme wurden an der Objektstelle mittels Auffänger bestimmt.

§ 2. Zertrümmerung von Be *mit Protonen.*

Mittels Szintillationsbeobachtung ist die Zertrümmerung von Be mit H nur bemerkbar, wenn die Kanalstrahlen magnetisch oder elektrisch aus der ursprünglichen Bahn abgelenkt werden. Die große Ausbeute an kleinen Reichweiten wurde bereits im vorigen Herbst gefunden und durch einen zweiten Beobachter kontrolliert ($4 < R < 10$ mm). Zunächst ließ sich aber diese Beobachtung mit einer gerade zwecks Verstärkung des Effektes umgebauten Apparatur nicht reproduzieren. Im ersten Falle war ein Magnetfeld in den Strahlengang eingeschaltet, im zweiten Falle nicht. Infolgedessen konnten im zweiten Falle die durch die Kanäle dringenden Röntgenstrahlen auf den Objektträger und von da aus zum Teil auf den Leuchtschirm fallen. Da der Leuchtschirm bereits unter Einfluß der durch Kanalstrahlen am Objektträger erzeugten kurzwelligen Strahlung schwach leuchtet, so fällt das von den Röntgenstrahlen herrührende Zusatzleuchten nicht ohne weiteres auf; es genügt aber u. U. gerade, um die schwachen Be-Szintillationen zu überdecken. Es genügt nicht, die Kanalstrahlen des Entladungsraumes zur Seite zu lenken, so daß das Zentrum der Röntgenstrahlquelle aus der Kanalachse gebracht wird. Die störenden Röntgenstrahlen gehen hauptsächlich von der positiven Beschleunigungselektrode aus, an der sie durch Sekundärelektronen erzeugt werden. Erst als die Magnetfeldkammer wieder eingesetzt wurde, war die Zertrümmerung wieder beobachtbar.

a) Sicherung der Zertrümmerungstatsache. Szintillationsbeobachtungen beim H-Bombardement sind noch lange kein Beweis für die Zertrümmerung

des beschossenen Elementes. Es wurde deshalb aus Gründen der Kritik zunächst direkt versucht, die Szintillationen auf einen Dreckeffekt zurückzuführen.

1. Verursachung der Szintillation durch gestreute Protonen? Scheidet von vornherein aus, da bereits die Schutzfolie des Leuchtschirmes etwa viermal dicker ist als die Reichweite der Protonen; außerdem würden H-Szintillationen bei 120 kV wohl noch unter der Reizschwelle des Auges liegen.

2. Verunreinigung des Be mit Bor? Zu diesem Zwecke wurden auf der einen Seite des prismatischen Objektträgers Bor, auf der anderen Seite Be angebracht, um beide Zertrümmerungseffekte unmittelbar nacheinander beobachten zu können. Schon der bloße Anblick zeigt, daß beide Effekte nichts gemeinsam haben. Bor zeigt so helle Szintillationen, daß man mit gut disponiertem Auge die hellsten selbst ohne Lupe erkennen kann. Wenn man auf Be herumdreht, sieht man zunächst infolge des vorhergegangenen starken Bor-Eindruckes nichts; nach kurzer Zeit wird aber ein Gewimmel von schwachen Szintillationen bemerkbar, deren Zahl die der Bortrümmer übertrifft. Dieses Gewimmel ist nach Vorschalten von etwa 1 cm Luftäquivalent verschwunden, bei den Bortrümmern dagegen wird durch eine solche Folie nur die Helligkeit etwas beeinträchtigt, während die Zahl der Szintillationen nur wenig geändert wird.

3. Verunreinigung mit Kohlenstoff? Bekanntlich wird an der Auftreffstelle starker Kanalstrahlen stets ein schwarzer Beschlag niedergeschlagen, der hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht (Hahnfett und Kittdämpfe). Deshalb wurde auf die eine Seite des Objektträgers eine organische Kohlenstoffverbindung gebracht. Es zeigten sich aber dort nur wenige helle Szintillationen ($R \sim 2$ cm), die mit der Be-Strahlung nichts gemeinsam hatten. Im übrigen wurde das Be fast nach jeder Beobachtungsreihe durch Abschaben gesäubert.

4. Zufällige Eigenschaft eines bestimmten Berylliumbleches? Es wurde ein zweites Be-Blech beschafft. Es zeigte den gleichen Effekt wie das erste.

Die Beobachtungen wurden zum Teil von vier verschiedenen Beobachtern kontrolliert.

b) Ausbeute. Die Ausbeutemessung ist infolge der geringen Intensität der Szintillationen eine recht anstrengende Tätigkeit. Bei 120 kV beobachtet man rund 100 Teilchen gleichzeitig. Erniedrigt man die Zahl auf etwa 30 pro Minute, um die Teilchen wirklich zählen zu können, dann setzt sehr bald die Aufmerksamkeit des Beobachters aus. Es wurde daher auf folgende

Weise vorgegangen: Bei Bor wurde zunächst die Gesamtzahl der auf dem Leuchtschirm sichtbaren aber nicht zählbaren Szintillationen geschätzt und das Ergebnis mit Hilfe einer kleinen Lochblende kontrolliert, die nur 1% des Leuchtschirmes freiließ, so daß die Szintillationen zählbar wurden. Nachdem dies Verfahren bei Bortrümmern eingeübt worden war, wurde es auf das Be übertragen. Selbstverständlich erreicht man damit keine Präzisionsmessung. Der Fehler dürfte aber nicht größer sein als die Unterschiede zwischen den bisherigen Ausbeuteergebnissen verschiedener oder auch gleicher Beobachter untereinander. Die Ausbeute war bei 120 kV etwas größer als bei Bor. (Diese Tatsache wurde auch von einem zweiten Beobachter festgestellt.) Bei einer Protonenstromstärke von $2 \cdot 10^{-5}$ Amp. erhielt man auf die Leuchtschirmfläche von 120 mm² in 18 mm Entfernung vom Präparat bei Be rund 6000 Szintillationen pro Minute, bei Li etwa ebensoviel, bei Bor dagegen rund 5000 Szintillationen. Dabei dürfte die Zahl für Be eher zu klein als zu groß angegeben sein. Die Gesamtzahl (für 4π) ist rund 30mal größer. Die Ausbeute ist größer als bei Oliphant und Rutherford[1]). Doch darf man wohl diesem Unterschied kaum besonderes Gewicht beilegen. Fig. 3 zeigt die Be-α-Ausbeute, verglichen mit Bor und Lithium. Der untere punktierte Teil der Be-Kurve soll andeuten, daß man dort eben noch die Existenz der Trümmer angeben kann, nicht aber mehr die relative Ausbeute.

Die Zertrümmerung war bis zu 80 kV herab feststellbar; es sei aber ausdrücklich betont, daß die Apparatur nicht für niedrige Spannungen gebaut war. Jedenfalls bedeuten 80 kV durchaus keine prinzipielle untere Grenze.

c) Reichweite und Natur der Be-*Trümmer.* Mit ausgeruhtem Auge erkennt man nach einiger Übung leicht, daß es sich bei den Be-Trümmern nicht um eine bestimmte Reichweitengruppe handelt, sondern um einen ganzen Bereich, wahrscheinlich bis zur Reichweite Null hinab. Jedenfalls beobachtet man hinter einer Schirmschutzfolie (Al von $3 \cdot 0{,}8$ mm Luftäquivalent) ein Gewimmel von Szintillationen aller Deutlichkeitsgrade, deren Unterschiede keinesfalls von der durch die Folie bedingten Reichweitenschwankung herrühren kann. Schaltet man nacheinander immer mehr Folien vor, dann nimmt sowohl die Zahl der Szintillationen als auch ihre Deutlichkeit ab. Nach 6 mm Luftäquivalent findet man eben noch Andeutungen, nach 6,8 mm ist praktisch alles verschwunden.

---

[1]) M. L. Oliphant u. D. E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 267, 1933.

In Fig. 4 sind nur die deutlich erkennbaren Szintillationen eingetragen, das darunter liegende undeutliche Gewimmel ist natürlich nicht quantitativ erfaßbar.

Für die Umrechnung der Al-Dicken in Luftäquivalente steht leider kein entsprechend kurzreichweitiger radioaktiver α-Strahler zur Verfügung.

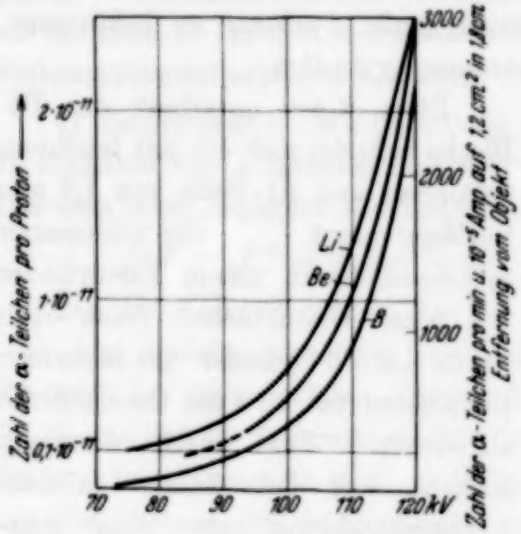


Fig. 3.
Trümmerausbeute an Be, verglichen mit Li und Bor.

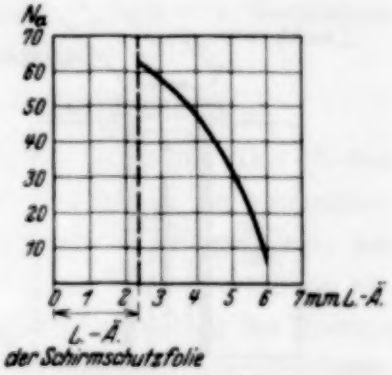


Fig. 4.
Absorptionskurve der Be-Trümmer.

Es wurde daher auf folgende Weise verfahren: die Zahl der α-Teilchen eines Poloniumpräparates wurde durch Abdeckung ungefähr auf die Zahl der Be-Trümmer gebracht und ihre Reichweiten so weit reduziert, daß die Szintillationen nach Einschalten der erwähnten Al-Folien in das Reichweitenende eben verschwanden. Beim Vergleich dieser Po-α-Szintillation mit den Be-Trümmern ergab sich weitgehende Gleichartigkeit mit dem einzigen Unterschied, daß bei allen Folien der Anteil der undeutlichen Szintillationen beim Be größer war als beim Po. Die natürliche Inhomogenität der Be-α-Teilchen ist also größer als die statistische Reichweitenschwankung der Po-α-Teilchen am Ende ihrer Reichweite ($\pm$ 1 mm) in Übereinstimmung mit der Absorptionskurve in Fig. 4. Die Be-Trümmer bestehen danach aus einem inhomogenen Bereich von α-Teilchen mit einer Maximalreichweite zwischen 6 und 7 mm, also einer Energie zwischen Null und $(1{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^6$ e-Volt. Außer diesen Teilchen wurden auch relativ intensive Teilchen mit Reichweiten zwischen 1 und 4 cm gefunden. Ihre Zahl war aber sehr gering — etwa 5 bis 10 pro Minute — gegenüber rund 5000 schwachen Szintillationen. Da diese Teilchen auch gelegentlich bei

Messing, Cu und sogar Blei auftreten, so dürfte es sich wohl um Verunreinigung handeln. Eine Oberflächenverunreinigung mit etwa $1\,^0/_{00}$ Bor würde dafür bereits ausreichen.

d) Emission harter Strahlung. Die Inhomogenität der Be-Trümmer und die Tatsache, daß wir in Be bei α-Bestrahlung die stärkste Neutronenquelle haben, läßt vermuten, daß bei der Zertrümmerung von Be auch Neutronen ausgesandt werden. Um eine möglichst große Ausbeute zu bekommen, wurde die aus Fig. 5 ersichtliche Anordnung getroffen.

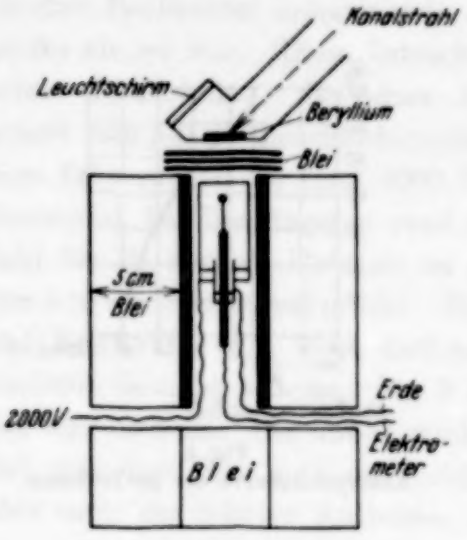


Fig. 5.
Spitzenzähleranordnung zwecks Neutronennachweis.

Etwa 2 cm unterhalb des Be-Blechs befindet sich ein mit feuchtem Cellophan und Al-Folie von 1,2 mm Luftäquivalent abgeschlossener Spitzenzähler in einem Bleizylinder von 5 cm Wandstärke. Nach oben wurde der Pb-Zylinder mit mehreren Bleiplatten bis zu 1 cm Gesamtdicke abgedeckt. Die durch Streuung indirekt auf den Zähler fallende Röntgenstrahlung aus dem Entladungsrohr wurde bereits durch 1 mm Blei abgeschirmt. Bei ein- oder ausgeschalteter Apparatur zeigte das mit dem Spitzenzähler verbundene Elektrometer im Mittel sieben Ausschläge in 10 Minuten, auch wenn der Kanalstrahl nicht auf das Be fiel. Wurde der Kanalstrahl magnetisch auf das Be gelenkt, dann erhielt man in der gleichen Zeit 16 Ausschläge. Es wurde abwechselnd je eine Minute mit Feld und eine Minute ohne Feld beobachtet.

Tabelle 2. Nachweis harter Strahlung bei $H^1 \rightarrow$ Be.

	Zahl der Ausschläge pro Minute																							
Ohne H → Be	0	2	2	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	
Mit H → Be	2	2	3	2	2	2	1	3	1	1	1	3	1	1	1	3	0	1	1	0	0	0	1	

Der Spitzenzähler zeigt also im Mittel pro Minute ein Teilchen an, welches durch H → Be verursacht wird und etwa 1 cm Blei durchdringen kann. Ein Einfluß der Bleiabsorberdicke auf die Teilchenzahl wurde innerhalb dieses Bereiches nicht festgestellt. Für genaue Absorptionsmessungen

reicht freilich die geringe Teilchenzahl nicht aus. Der Nachweis, ob es sich um Neutronen oder γ-Strahlen handelt, steht also noch aus. Er soll mit höherer Spannung in Angriff genommen werden, denn wenn die Neutronenausbeute von der gleichen Größenordnung ist wie die der α-Teilchen, dann darf man unter den vorliegenden Verhältnissen mit Rücksicht auf die geringe Absorbierbarkeit der Neutronen und auf die geringe Cellophandicke, aus der noch H-Teilchen den Zähler erreichen können nur die obige Zahl der Spitzenzählerentladungen erwarten.

e) Zerfallsprozeß. Wir haben also bei der Zertrümmerung von Be durch H Emission von α-Teilchen und sehr wahrscheinlich auch von Neutronen. Dadurch wird folgender Zerfallsprozeß nahegelegt:

$$_4\mathrm{Be}^9 + {}_1\mathrm{H}^1 = 2\,{}_2\mathrm{He}^4 + {}_0n^1 + {}_1\mathrm{H}^1 + 2\,E_\alpha + E_n + (E_\mathrm{H}).$$

Der Be-Kern zerfällt in 2 α-Teilchen und ein Neutron. Das Proton wirkt nur zertrümmernd, ohne sich mit einem Teil des Be zu vereinigen. Wie sich bei einem solchen Prozeß die freiwerdende Bindungsenergie des Be-Kernes auf die Trümmer verteilt, hängt von deren Winkelverteilung ab. Rutherford[1]) zeigt für ähnliche Fälle, daß die Gleichverteilung der Energie auf alle Partner am wahrscheinlichsten ist. Die freiwerdende Bindungsenergie berechnet sich auf folgende Weise:

$$\begin{aligned} 2\,\mathrm{He} &= 8{,}0022 \text{ (Kernmassen!)} \\ n &= 1{,}0067 \\ \hline 2\,\mathrm{He} + n &= 9{,}0089 \\ \mathrm{Be} &= 9{,}0133 \\ \hline \Delta m &= 0{,}0044 \end{aligned}$$

$$E = 4{,}09 \cdot 10^6 \text{ e-Volt.}$$

Je nachdem, ob das Proton an der Energieverteilung teilnimmt oder nicht, ergibt sich für den einzelnen Partner eine Energie von 1,02 bzw. 1,36 10^6 e-Volt in genügender Übereinstimmung mit der aus der Reichweite bestimmten Energie der α-Teilchen von $(1{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^6$ e-Volt.

Dabei wurde für die Elektronenmassen der Chadwicksche Wert zugrunde gelegt. Der von Curie und Joliot[2]) angenommene Wert 1,011 steht in Widerspruch zur Tatsache der Be-Zertrümmerung als solcher, unabhängig von irgendwelcher Annahme über die Verteilung der freiwerdenden Bindungsenergie des Be-Kernes, da die dann zur Verfügung stehende Energie nur einen sehr kleinen Teil der tatsächlich beobachteten α-Strahlen-

[1]) D. E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 276, 1933. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. et le Rad. **4**, 500, 1933.

energie decken könnte. — Desgleichen ist die von Livingston, Henderson und Lawrence[1]) aus der Annahme der Zertrümmerung von ${}_1H^2$ berechnete Neutronenmasse (1,0006) mit den gefundenen Be-Zertrümmerungsverhältnissen nicht vereinbar, denn dann müßte die Reichweite der α-Teilchen mindestens 2 cm betragen und wäre dann sehr leicht zu beobachten.

§ 3. Zerfallszeit von Li, Be *und* Bor *nach Eindringung eines Protons.*

Ein Atomkern, in den ein Proton eingedrungen ist, unterscheidet sich nicht wesentlich von einem instabilen Kern einer radioaktiven Reihe. Das Gleichgewicht wird unter Umständen in der Weise wieder hergestellt, daß das eingedrungene Geschoß sehr oft an den Innenwänden des Potentialkraters reflektiert werden kann, ohne daß es während dieser Zeit mit den übrigen Kernbestandteilen in destruktive Reaktion tritt; dann kann es den Kern verlassen, ohne dabei eine größere Wahrscheinlichkeit zu beanspruchen als beim Eintritt. Infolge des kleinen Kerndurchmessers und der großen Geschoßgeschwindigkeit ist in sehr kurzer Zeit die erforderliche Zahl der Durchstoßversuche erfüllt. Reagiert jedoch das Teilchen während dieser Zeit mit den andern Kernkomponenten, dann bekommen wir ein instabiles Gebilde, das genau wie ein radioaktives Atom um so rascher zerfallen wird, je höher sein Energieinhalt über der Bindungsenergie der darunterliegenden Stabilitätsstufe liegt. Ob diese Zerfallszeit meßbar ist, steht zunächst offen. Curie und Joliot[2]) haben einige Fälle gefunden, in denen die Zeitdauer des Überganges in den stabileren Zustand unter Positronenemission recht gut meßbar ist. Was ist nun in dieser Hinsicht bei α-Emission zu erwarten? Im Gebiet der radioaktiven Kerne haben wir die Geiger-Nuttallsche Beziehung $\lg \lambda = A + B \lg R$, die sich in einem sehr weiten Zerfallszeiten-Reichweitenbereich als gute Näherung bewährt hat. Daß wir aber mit ihrer Hilfe keinesfalls aus der α-Reichweite bombardierter Kerne deren Zerfallszeit berechnen können, ist ohne weiteres zu sehen, denn dann müßte z. B. infolge der kleinen Reichweite der mit H bombardierte Borkern eine derart lange Lebensdauer haben, daß man von seinem Zerfall gar nichts merken würde.

Experimentell kann man auf folgende einfache Weise nach einer eventuellen Zerfallszeit bombardierter Atomkerne fragen: Man stellt sich eine möglichst große Trümmerzahl pro Sekunde her (zählbar nur mit Lochblende) und nimmt dann den Kanalstrahl durch Ausschalten des Magnet-

[1]) M. St. Livingston, M. C. Henderson u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **44**, 59, 1933. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 2089, 1934.

feldes plötzlich fort. Aus der Abnahme des α-Teilchenstromes läßt sich dann die Zerfallszeit der Kerne bzw. eine obere Grenze derselben bestimmen. Die Zahl der Bortrümmer lag bei diesen Versuchen zwischen 100 und 200 pro Sekunde. Die Versuche verliefen alle negativ. Sofort nach der Wegnahme des Kanalstrahles waren sämtliche Szintillationen verschwunden; die verbleibende Zahl ist sicher kleiner als 1 pro Sekunde, d. h. die Halbwertszeit der getroffenen Boratome ist kleiner als 0,1 Sekunden. Entsprechende Versuche bei Li und Be führten zu dem gleichen Ergebnis.

Der scheinbare Widerspruch zwischen diesem Befund und der allein aus der Reichweite der Trümmer (bei Be und Bor) hervorgehenden Lebensdauer wird aber sofort behoben, wenn wir bedenken, daß die Geiger-Nuttallsche Beziehung in Wirklichkeit ein Spezialfall der Gamowschen Formel ist. In letzterer hängt die Zerfallskonstante λ nicht nur von der Geschwindigkeit der emittierten α-Teilchen, sondern auch von der Ladung Z des emittierenden Kernes ab, und zwar geht der Faktor $(z-2)/v$ in den Exponenten der e-Funktion der Zerfallsgleichung ein. Da im radioaktiven Gebiet (also bei Z mit geringer prozentiger Änderung) die Variation des v von $1{,}4 \cdot 10^9$ bis $2 \cdot 10^9$ cm/sec^{-1} die Zerfallskonstante von 10^{-13} bis 10^{+5} wandern läßt, so ist auch ohne besondere Rechnung zu sehen, daß infolge der Gamowschen Formel bei dem kleinen Z der leichten Kerne eine α-Emission derselben mit sehr kleiner Zerfallszeit verbunden sein muß. Für Be und Bor würden sich nach Gamow als Abklingzeiten 10^{-21} bzw. 10^{-22} Sekunden ergeben. Möglicherweise stellen auch diese Zahlen noch obere Grenzen dar, da in diesen Fällen der gesamte Potentialberg zerfällt. Der vorstehende Versuch hätte also gar nicht anders ausfallen können, ohne in Widerspruch zur Gamowschen Auffassung zu stehen. Zwischen dem teilweise sehr langsamen Zerfall der radioaktiven Kerne und dem scheinbar momentanen Zerfall „künstlich" zertrümmerter Atome besteht also gar kein prinzipieller Unterschied; beide Arten des Zerfalles werden durch die Gamowformel beherrscht.

Daher dürfte bei leichten Kernen eine eventuelle natürliche α-Radioaktivität nur sehr schwer feststellbar sein; es müßten nämlich entweder die α-Reichweiten unter 1 mm liegen, oder die Zerfallskonstante müßte so groß sein, daß das Element längst verschwunden oder doch nur als Folgeprodukt eines vorhergehenden radioaktiven Prozesses denkbar wäre. Von diesem Standpunkt aus sind die von Langer und Rait[1]) gemachten Angaben über die α-Radioaktivität von Be ($R = 1$ cm; $t_{1/2} = 10^{14}$ Jahre)

[1]) R. M. Langer u. R. W. Raitt, Phys. Rev. **43**, 585.

mit der Gamowschen Theorie nicht vereinbar; bei $R = 1$ cm sollte die Halbwertszeit 10^{-22} sein, d. h. es dürfte überhaupt kein Be mehr geben. Vgl. auch die anderwärts angestellten negativ ausgefallenen Versuche[1]).

§ 4. Zertrümmerungsversuche mit He *an* Li, Bor *und* Be.

Die Zertrümmerung von Bor mit α-Strahlen gelingt nur bei $R > 1{,}4$ cm. Bei $R = 2$ cm beträgt die Ausbeute der mittleren Bor-Protonengruppe etwa 10^{-6} pro α-Teilchen, und bei $R = 1{,}4$ cm ist sie praktisch verschwunden.

Da auf Grund der Gamowschen Theorie α-Teilchen auch bei viel kleineren Energien in andere Kerne eindringen können, wenn auch mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit, so wurde versucht, mit Hilfe eines starken Stromes von künstlichen α-Teilchen geringerer Geschwindigkeit jene untere Grenze zu unterschreiten, d. h. Bor mit He-Kanalstrahlen zu zertrümmern[2]).

Der Erfolg war zunächst verblüffend. Es zeigte sich eine sehr große Zahl von Szintillationen von α-Teilchencharakter. Fast denselben Effekt erhält man mit jedem anderen Kanalstrahl. Natürlich handelt es sich dabei nicht um eine Zertrümmerungswirkung des ins Rohr einströmenden Gases, sondern der Effekt ist der unvermeidlichen H-Beimengung zuzuschreiben, die sich aus den Elektroden bzw. organischen Dämpfen immer wieder neu bildet. Selbst stundenlanges Reinigen des Rohres mit O_2 ließ diesen Dreckeffekt nicht ganz verschwinden.

Bei Dazwischenschalten einer Magnetfeldkammer dagegen blieben die Szintillationen selbst bei sehr starken Kanalstrahlströmen innerhalb der schwachen Verseuchung des Szintillationsschirmes (1 pro Minute).

D. h.: Bei 100 kV ist die Zertrümmerungswahrscheinlichkeit von Li, Bor und Be beim Bombardement mit He-Kernen kleiner als 10^{-15}.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Atomzertrümmerungsapparatur (W. Wiensche Nachbeschleunigungsmethode) beschrieben.

2. Die bisherigen widerspruchsvollen Ausbeuten bei der Zertrümmerung von Be durch Protonen ergaben für diesen Kern innerhalb der Reihe Li,

---

[1]) L. Rayleigh, Nature **131**, 724, 1933; R. Evans u. C. Henderson, Phys. Rev. **44**, 59, 1933; W. F. Libby, Phys. Rev. **44**, 512, 1933; M. Gans, W. Harkins, H. Newson, Phys. Rev. **44**, 310, 1933. — [2]) Das für die Untersuchung benötigte He wurde mir von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, insbesondere Herrn Dr. F. Pollitzer, dem Vorstand des Phys.-chem. Laboratoriums in Höllriegelskreuth bei München.

Be, Bor eine Ausnahmestellung; sie sind wohl auf Fehleffekte zurückzuführen, verschwinden jedenfalls quantitativ gegenüber dem mit obiger Apparatur gefundenen Zertrümmerungseffekt: (apparative) untere Zertrümmerungsgrenze 80 kV; Ausbeute von derselben Größenordnung wie bei Li und Bor; α-Emission ($R = 6{,}5$ mm), verbunden mit durchdringender harter Strahlung (wahrscheinlich Neutronen). Zerfallsprozeß: ${}_4Be^9 + {}_1H^1 = 2\,{}_2He^4 + {}_0n^1 + {}_1H^1$.

3. Die Zerfallszeit von bombardierten Li-, Be- und Borkernen liegt in Übereinstimmung mit der Gamowschen Theorie unterhalb der Beobachtungsgrenze ($t < 0{,}1$ Sekunden).

4. Die Zertrümmerungsausbeute von Li, Be und Bor durch He-Kanalstrahl bei 100 kV ist kleiner als 10^{-15}.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Unterstützung, die sie mir bei dem Aufbau der Apparatur zuteil werden ließ; ohne ihre Hilfe wäre die Ausführung der vorstehenden Arbeit unmöglich gewesen.

Herrn Professor Harms, in dessen Institut die Untersuchung ausgeführt wurde, danke ich freundlichst für die Überlassung der in Frage kommenden Institutsmittel und für gelegentliche Kontrolle der subjektiven Beobachtungen.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität, den 5. Sept. 1934.

Ein Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf.

Von **G. Hertz** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1934.)

Das früher angegebene Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen wird dadurch verbessert, daß an Stelle der Diffusion durch eine poröse Wand die Diffusion in strömendem Quecksilberdampf zur Trennung verwandt wird. Hierzu wird eine Diffusionspumpe besonderer Bauart benutzt, welche die Eigenschaft hat, aus einem Gasgemisch bevorzugt die schneller diffundierenden Bestandteile zu pumpen. Aus zwölf solchen Pumpen wird eine Apparatur zusammengesetzt, welche für die Neonisotopen eine Änderung des Isotopenverhältnisses um etwa den Faktor 10 ergibt.

Bei den bisherigen Versuchen, das von mir angegebene Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen[1]) auf solche Fälle anzuwenden, in denen das abzutrennende Isotop nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, haben sich dadurch Schwierigkeiten ergeben, daß es unmöglich war, das Gas in der Apparatur genügend frei von Verunreinigungen zu halten. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der sehr großen Oberfläche der Tonrohre, durch welche die Diffusion erfolgt. Wenn diese Schwierigkeiten auch zu überwinden sein werden und zum Teil schon überwunden sind, so schien es mir doch zweckmäßig, nach einer anderen Lösung zu suchen, bei welcher an Stelle der Diffusion durch eine poröse Wand ein anderer Vorgang zur Trennung benutzt wird. Hierfür schien mir in erster Linie die schon früher von mir zur Trennung von Gasgemischen benutzte Diffusion in einem strömenden Gase[2]) in Frage zu kommen. Da es nach früheren Versuchen aussichtslos erscheinen mußte, durch einmalige Diffusion im strömenden Gase bereits eine weitgehende Trennung von Isotopen zu erreichen, so ergab sich als einzig möglicher Weg, das bei der Diffusion durch Tonrohre benutzte Prinzip der Reihenschaltung einer größeren Zahl von Trennungsgliedern beizubehalten. Als einzelnes Trennungsglied sollte aber nunmehr eine Anordnung benutzt werden, bei welcher nicht mehr die Diffusion durch eine poröse Wand, sondern die Diffusion in einem strömenden Gase die Trennung bewirkt.

Wesentlich für das Verfahren der Reihenschaltung einer großen Zahl von Trennungsgliedern ist, daß in jedem Trennungsglied eine Pumpe vorhanden ist, welche die Gaszirkulation aufrechterhält. In einer Quecksilber-

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **79**, 108, 1932; H. Harmsen, ebenda **82**, 589, 1933. — [2]) G. Hertz, ebenda **19**, 35, 1923.

dampf-Diffusionspumpe ist nun aber bereits ein strömender Dampf vorhanden, durch welchen das gepumpte Gas diffundieren muß. Es lag daher der Gedanke nahe, diesen Quecksilberdampfstrom gleichzeitig zur Trennung eines Gasgemisches zu benutzen. Damit war folgende Aufgabe gestellt: Es sollte eine Diffusionspumpe gebaut werden, welche die Eigenschaft hat, aus einem Gasgemisch in möglichst hohem Maße vorzugsweise einen Bestandteil abzupumpen.

Um zu einer einfachen Lösung zu gelangen, betrachten wir in Fig. 1 den Dampfstrahl, wie er bei der von Langmuir angegebenen einfachsten Form einer Diffusionspumpe aus einem Rohr austritt, um sich dann an der Wand des gekühlten Außenrohres zu kondensieren. Das Gas, welches gepumpt wird, tritt von außen in den Dampfstrahl ein, wird von ihm mitgeführt und bei der Kondensation wieder ausgeschieden. Auf diesem Wege wird das mitgeführte Gas aber auch in der zu den Stromlinien senkrechten Richtung diffundieren und dabei mehr oder weniger in das Innere des Dampfstrahls gelangen. Es wird das um so mehr der Fall sein, je größer die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases im Quecksilberdampf ist. Ist das zu pumpende Gas ein Gemisch von zwei Bestandteilen, so wird im Innern des Dampfstrahls ein Gemisch vorhanden sein, welches an der schneller diffundierenden Komponente angereichert ist. Das Maß der Anreicherung wird in ähnlicher Weise von der Stromgeschwindigkeit, der Diffusionskonstante und den geometrischen Abmessungen abhängen, wie es früher für den ähnlichen Fall der Diffusion von innen nach außen abgeleitet worden ist[1]).

Fig. 1.

Es ist nunmehr einfach, eine Pumpe zu bauen, welche vorzugsweise den schneller diffundierenden Bestandteil eines Gasgemisches pumpt. Man muß durch die Form des gekühlten Außenrohres dafür sorgen, daß nur der mittlere Teil des Dampfstromes zur Pumpwirkung benutzt wird. Dies ist durch die in Fig. 2 gezeichnete Form zu erreichen. Das zu trennende Gasgemisch befindet sich bei *A* in dem weiteren Teil des Außenrohres unterhalb der Austrittsstelle des Dampfstrahles. Die Pumpwirkung beschränkt sich auf diejenigen Moleküle, welche durch Querdiffusion, wie sie durch die gestrichelten Linien angedeutet ist, in den mittleren Teil des Dampfstromes gelangen und damit in den oberen engeren Teil *B* des Außenrohres mitgeführt werden. Die übrigen Moleküle gelangen in den unteren Raum zurück.

Fig. 2.

[1]) G. Hertz, l. c. S. 36.

Um festzustellen, ob sich dies experimentell verwirklichen läßt, wurden zunächst Versuche mit Neon-Heliumgemischen gemacht, bei denen sich die Trennung leicht spektroskopisch verfolgen läßt. Der Bau der zuerst erprobten Trennungspumpe ist in Fig. 3 dargestellt. Die Form des durch den herumliegenden Wassermantel W gekühlten Außenrohres weicht aus glastechnischen Gründen von der idealen Form der Fig. 2 ab. Es war jedoch zu erwarten, daß infolge der Erweiterung des Quecksilberdampfstrahles nach seinem Austritt aus dem Rohrende auch hier die Trennungswirkung vorhanden sein sollte. L_1 und L_2 sind Glimmlampen zur Beobachtung der Spektren der darin vorhandenen Gasgemische. Der Hahn H war vorgesehen, um die Zirkulation des Gases verhindern und mit Hilfe zweier in der Figur nicht gezeichneten Mc Leod-Manometer die durch die Pumpwirkung erzielte Druckdifferenz messen zu können.

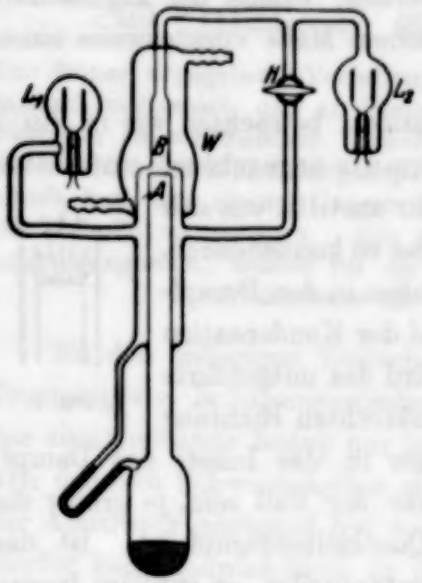


Fig. 3.

Zur Heizung des Siedegefäßes diente eine Bunsenflamme. Wurde in den Apparat ein Neon-Heliumgemisch mit einem Druck von 2 bis 3 mm Hg eingelassen, so zeigte sich bei geöffnetem Hahn sofort ein deutlicher, aber nicht sehr erheblicher Unterschied in der Zusammensetzung des Gases in den beiden Glimmlampen. Dieser Unterschied wurde außerordentlich viel größer, wenn der Hahn geschlossen, also die Zirkulation verhindert wurde. Durch Untersuchung der beiden Fraktionen mit Hilfe der von Harmsen benutzten Diffusionsmethode[1]) ergab sich, daß die relativen Konzentrationen von Neon und Helium auf beiden Seiten im Gleichgewichtszustand sich wie etwa 1 : 30 verhielten. Es war zunächst äußerst überraschend, daß sich überhaupt bei geschlossenem Hahn H eine Trennung ergab, denn es war unverständlich, wie das zu Anfang in L_2 vorhandene Neon gegen den Dampfstrom nach L_1 gelangen sollte. Die Erscheinung erklärt sich durch die Schwankungen in der Geschwindigkeit des Dampfstromes, welche durch das zurücklaufende kondensierte Quecksilber hervorgerufen werden. Jedesmal, wenn die Geschwindigkeit nachläßt und damit die durch den Strahl aufrechterhaltene Druckdifferenz vorübergehend sinkt, tritt ein Teil des in B vorhandenen Gases nach A zurück. Man kann diese bei ge-

[1]) H. Harmsen, l. c. S. 592.

schlossenem Hahn auftretenden Druckschwankungen an der Veränderung der Dicke des negativen Glimmlichtes in den Glimmlampen beobachten. Die auf diese Weise erhaltene Trennung erwies sich als am größten bei einem Druck von etwa 2 mm Hg und einer verhältnismäßig schwachen Heizung der Pumpe. Die hierbei auftretende Druckdifferenz betrug 0,7 mm.

Der Grund dafür, daß bei Öffnung des Hahnes eine viel schlechtere Trennung erhalten wurde, mag zum Teil daran liegen, daß bei geschlossenem Hahn das in B gestaute Gas die Form des Dampfstromes in einer für die Trennung günstigen Weise verändert. Hauptsächlich aber wird dafür die Tatsache maßgebend sein, daß infolge der Zirkulation das Gas in L_1 gar nicht dieselbe Zusammensetzung hat wie in A in der Nähe derjenigen Stelle, an welcher die Trennung stattfindet. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, und damit erst die Reihenschaltung einer größeren Zahl von Trennungspumpen zu ermöglichen, wurde bei dem für die Isotopentrennung bestimmten Modell das zirkulierende Gas durch ein das Dampfrohr umschließendes weiteres Rohr in die unmittelbare Nähe der Diffusionsstelle geführt. In Fig. 4, welche dieses Modell maßstabgerecht zeigt, ist dieses Rohr mit E bezeichnet. Fig. 5 zeigt den für die Trennung wesentlichen Teil in größerem Maßstab. Die Form des gekühlten Außenrohres ist hier der idealen Form der Fig. 2 etwas besser angenähert. Die beiden Rohransätze R und S sind in der Fig. 4 der Übersichtlichkeit halber in die Zeichenebene gelegt. In Wirklichkeit gehen sie nach vorn und hinten senkrecht zur Zeichenebene. Die Serienschaltung mehrerer Trennungspumpen erfolgt in der Weise, daß die Rohre P bzw. Q einer Pumpe mit den Rohren R bzw. S der rechts benachbarten Pumpe verbunden werden, so daß eine Anordnung entsteht, wie sie in Fig. 6 dargestellt ist. Auf diese Weise zirkuliert das Gas auf seinem Wege von P nach Q durch die Nachbarpumpe hindurch. Bezeichnen wir das an der leichteren Komponente angereicherte zirkulierende Gas als die leichte Fraktion, das im Innern einer Pumpe vorhandene Gas als die schwere Fraktion, so zirkuliert also bei dieser Art der Reihenschaltung die leichte Fraktion jeder Pumpe durch die schwere Fraktion der rechts benachbarten Pumpe hindurch. Als stationärer Zustand wird sich also

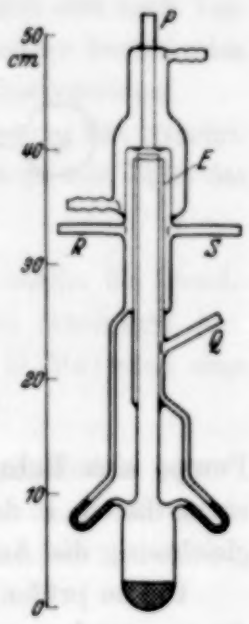


Fig. 4.

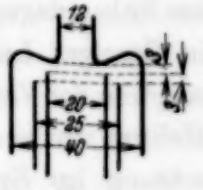


Fig. 5.

ein Zustand ausbilden, in welchem die leichte Fraktion jeder Pumpe dieselbe Zusammensetzung hat wie die schwere Fraktion der rechts benachbarten Pumpe. Damit sind hier die Verhältnisse genau dieselben wie bei der früheren Apparatur, so daß sich die dafür angestellten allgemeinen Überlegungen ohne weiteres übertragen lassen. Ist q der Trennungsfaktor einer einzelnen Trennungspumpe, so ist q^n der Trennungsfaktor der aus n Gliedern bestehenden Gesamtapparatur. Auch bezüglich der Trennungsgeschwindigkeit liegen die Verhältnisse ähnlich, insofern auch hier mit zunehmendem Trennungsgrad eine abnehmende Trennungsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Es erwies sich als günstig, in den Zirkulationsweg jeder

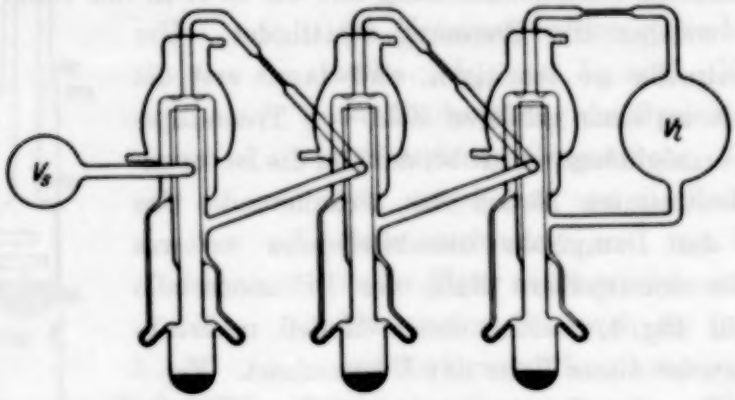


Fig. 6.

Pumpe eine Rohrverengerung von 5 cm Länge und 3 mm Durchmesser einzuschalten, in der Weise, wie es in Fig. 6 erkenntlich ist. Diese Figur zeigt gleichzeitig die Anordnung der Endvolumina V_s und V_l.

Um zu prüfen, ob das neue Verfahren sich auch zur Isotopentrennung eignet, wurden mehrere Trennungspumpen in der angegebenen Weise in Reihe geschaltet und am rechten Ende ein Glasballon von 8 Liter Inhalt, am linken dagegen ein zur Beobachtung der Isotopenfeinstruktur geeignetes in flüssiger Luft gekühltes Spektralrohr, sowie ein Kohlerohr zur Absorption der Verunreinigungen angebracht. Die Apparatur wurde mit Neon-Helium von einigen Millimeter Druck gefüllt und die Isotopenzusammensetzung im Spektralrohr mit Hilfe einer Perot-Fabry-Interferenzplatte beobachtet. Schon bei zwei Trennungspumpen war eine schwache Anreicherung des schwereren Neonisotops erkennbar. Bei sechs Trennungspumpen ergab sich eine Anreicherung etwa auf das Dreifache, bei zwölf Pumpen wurde bereits der Zustand erreicht, daß das Gas im Spektralrohr beide Isotope in gleicher Menge enthielt, was eine Änderung des Isotopenverhältnisses um etwa den Faktor 10 bedeutet. Hierzu mußte, um eine

Verarmung an Neon[22] im Vorratsballon zu vermeiden, das Gas in diesem einmal erneuert werden. Insgesamt waren zur Herstellung eines solchen Gemisches mit dem Isotopenverhältnis 1 : 1 nur 45 Minuten nötig. Der günstigste Gasdruck liegt anscheinend zwischen 1 und 2 mm Hg, doch muß dies noch näher untersucht werden.

Die Versuche zeigen, daß das neue Verfahren dem früheren bezüglich des Trennungsgrades gleichwertig ist. Die Trennungsgeschwindigkeit scheint bei dem neuen Verfahren größer zu sein. Da die ganze Apparatur aus Hartglas hergestellt werden kann und die Pumpen nur sehr schwach geheizt zu werden brauchen, so ist das neue Verfahren bezüglich der Betriebssicherheit und der Möglichkeit der Vermeidung von Verunreinigungen dem alten zweifellos überlegen. Ein endgültiges Urteil wird sich erst nach Versuchen mit einer aus einer noch größeren Zahl von Pumpen bestehenden Apparatur gewinnen lassen. Solche Versuche sind in Vorbereitung.

Ein vorläufiger Versuch mit sechs Trennungspumpen hat gezeigt, daß auch die Anreicherung des schweren Wasserstoffisotops mit Hilfe des neuen Verfahrens möglich ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche die Durchführung dieser Versuche durch Bewilligung von Mitteln ermöglicht hat, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Ing. H. Barwich sage ich meinen besten Dank für seine tatkräftige Mitarbeit.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Bemerkungen über die Lichtstärke bei Spektralapparaten, Spektrographen und Monochromatoren.

Von **Carl Leiss** in Steglitz.

(Eingegangen am 23. August 1934.)

Kürzlich ist in dieser Zeitschrift 88, 270, 1934 eine Mitteilung über „Ein lichtstarker Monochromator" veröffentlicht worden mit der einleitenden Bemerkung: „Beschreibung eines Monochromators mit Kollimatorlinse vom Öffnungsverhältnis 1 : 1."

Da der Hinweis auf ein Öffnungsverhältnis von 1 : 1 in Anbetracht der Kürze der Mitteilung leicht zu Irrtümern Anlaß geben kann, sei mir gestattet, dazu kurz folgendes auszuführen: Wohl kann das Öffnungsverhältnis des Kollimators z. B. 1 : 1 sein, aber wenn das Objektiv des Austrittsrohres z. B. 1 : 3 hat, dann ist eben dieses Öffnungsverhältnis nur allein — also 1 : 3 — für die Lichtstärke des Spektralapparates usw. *maßgebend* und nicht das Öffnungsverhältnis des Kollimators. In diesem Falle ist ein Öffnungsverhältnis von 1 : 1 im Kollimator viel eher ein Nachteil als ein Vorteil. Im Austrittsspalt bzw. in der Bildebene des Objektivs soll die Lichtquelle in der Regel so abgebildet werden, als befände sich die Lichtquelle selbst am Ort des Austrittsspaltes oder in der Brennebene des Fernrohrobjektivs, weil damit das Maximum an Lichtstärke im Apparat bei gegebener Lichtquelle erhalten wird. Das erreicht man aber viel besser, wenn in der bisher meist üblichen Weise der Kollimator die gleichen optischen Verhältnisse wie das Austrittsrohr hat oder wenn die Brennweite des Kollimatorobjektivs noch größer als die des Objektivs vom Austrittsrohr bei gleichem Durchmesser ist.

Haben wir z. B. einen Kollimator mit einem Objektiv von 10 cm Durchmesser mit 10 cm Brennweite und im Austrittsrohr ein Objektiv von 10 cm Durchmesser bei $f = 30$ cm, dann dürfte, wenn der Austrittsspalt z. B. = 0,1 mm weit gewählt wird, der Eintrittsspalt nur $^1/_3$ so breit — also nur 0,033 mm — weit genommen werden, sofern er, wie meist erwünscht, im Austrittsspalt in gleicher Größe abgebildet werden soll; das macht für den Eintrittsspalt einen Präzisionsspalt erforderlich. (Natürlich wird auch die Höhe des Eintrittsspaltes in demselben Verhältnis wie seine Breite vergrößert bzw. verkleinert in der Brennebene des Austrittsrohres abgebildet.) Wenden wir hingegen auf beiden Seiten, der Eintritts- und Austrittsseite, gleiche Brennweiten an, dann können auch beide Spalte gleich weit sein. Wird dagegen auf der Eintrittsseite die Brennweite

doppelt so groß gewählt wie auf der Austrittsseite (bei gleichen Objektivdurchmessern), dann können wir den Eintrittsspalt doppelt so weit machen und verlieren dabei auch viel weniger Licht durch Beugung, als bei einem übertrieben großen Öffnungsverhältnis des Kollimators nebst dem erforderlichen engen Spalt; bekanntlich wird der *Lichtverlust durch Beugung bei enger Spaltweite außerordentlich groß.*

Ein Monochromator mit dem wahren Öffnungsverhältnis von 1 : 8, mit dem wir es hier zu tun haben, würde in außerordentlichem Maße an Lichtstärke (bei gleicher spektraler Reinheit) im Austrittsspalt gewinnen, wenn man z. B. als Kollimatorlinse ein Objektiv von ebenfalls 100 mm Durchmesser, aber statt der Brennweite von 100 mm eine Brennweite von 600 mm (z. B.) wählen würde und dann die Lichtquelle dicht vor dem Eintrittsspalt aufstellt oder eine einfache Linse zur Abbildung der Lichtquelle auf dem Eintrittsspalt anwendet.

Noch andere Nachteile hat indessen das große Öffnungsverhältnis 1 : 1 des Kollimatorobjektivs. Von seinen drei Linsen sind nur zwei miteinander verkittet, so daß bei ihren verhältnismäßig starken Wölbungen der Lichtverlust durch Reflexion recht beträchtlich und viel größer wird, als bei den Objektiven von geringerem Öffnungsverhältnis. Ferner erfordert ein derartig großes Öffnungsverhältnis auf der Kollimatorseite zur Ausleuchtung des Objektivs ein sehr kostspieliges unverkittetes dreiteiliges und weitgehend korrigiertes Kondensorsystem (mit wiederum überaus starken Lichtverlusten durch Reflexion); dagegen genügt bei dem in jeder Beziehung vorzuziehenden Kollimatorobjektiv von kleinerem Öffnungsverhältnis zur Beleuchtung schon eine gewöhnliche Linse oder ein einfacher Achromat von geringem Öffnungsverhältnis, um die Lichtquelle auf dem Spalt abzubilden und dabei das Objektiv voll auszuleuchten.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß für Monochromatoren, die zur Beleuchtung anderer Instrumente, wie z. B. Spektrometer, Stufengitter, Polarisationsapparate, Kompensatoren, Polarisationsphotometer usw., dienen sollen, ein sehr großes Öffnungsverhältnis keinen Vorteil bringen wird, da die große Öffnung der Strahlenbüschel in diesem Falle doch nicht voll ausgenutzt werden kann.

Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Theorie der Magnetostriktion“ [1]).

Von **Takesi Hayasi** in Sendai.

(Eingegangen am 6. April 1934.)

Kürzlich ist es den Herren Becker [2]) und Kornetzki [3]) durch ein sehr geschicktes Verfahren gelungen, die Abhängigkeit der Magnetostriktion des ferromagnetischen Ellipsoids von der äußeren Form experimentell nachzuweisen. Hierbei hat Herr Becker meine oben genannte Arbeit zitiert. Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, ein Versehen in meiner Arbeit folgendermaßen zu berichtigen:

An der Ordinatenskale in Fig. 2 (S. 187) lies 10^{-5} statt 10^{-6}.

Für die gleiche Figur sind die Werte der elastischen Konstanten des Eisen-Einkristalls wie folgt angenommen:

$$c_{11} = 2{,}7 \cdot 10^{12}\ \mathrm{dyn/cm^2}, \quad c_{12} = 1{,}1 \cdot 10^{12}\ \mathrm{dyn/cm^2},$$
$$c_{44} = 0{,}8 \cdot 10^{12}\ \mathrm{dyn/cm^2}.$$

Diese Konstanten wurden aus den Daten des Torsionsmoduls μ und des Kompressionsmoduls k vom Eisen-Polykristall

$$\mu = 0{,}8 \cdot 10^{12}\ \mathrm{dyn/cm^2}, \quad k = 1{,}6 \cdot 10^{12}\ \mathrm{dyn/cm^2},$$

unter der Annahme der Isotropie berechnet, weil die Konstanten des Einkristalls damals nicht bekannt waren. Auf Grund der später erschienenen Messungsergebnisse [4]) für den Eisen-Einkristall ist diese Figur der Magnetostriktion an anderer Stelle [5]) verbessert worden.

Dort ist ferner der folgende Umstand erläutert, daß die Abhängigkeit der Magnetostriktion von dem Dimensionsverhältnis ebenfalls für die polykristallinischen Ferromagnetika ganz allgemein gültig ist. In der Tat kann man aus den Formeln (18), (19) und (14) meiner Arbeit die Formel (9, 1), (9, 2) und (9, 3) von Herrn Becker [2]) leicht ableiten, obschon natürlich die Ergebnisse von Herrn Becker im technischen Sättigungszustand tief eingehend sind. Der Grund dafür liegt darin, daß der von der

---

[1]) T. Hayasi, ZS. f. Phys. **72**, 177, 1931. — [2]) R. Becker, ebenda **87**, 547, 1934. — [3]) M. Kornetzki, ebenda **87**, 560, 1934. — [4]) E. Goens u. E. Schmidt, Naturwissensch. **19**, 520, 1931. — [5]) T. Hayasi, Sci. Rep. Tohoku-Univ. **21**, 268, 1932.

äußeren Form abhängende Anteil der Magnetostriktion der Wechselwirkung zwischen den voneinander weit entfernten Dipolen zuzuschreiben ist, wobei die Einzelheiten der Gittertypen oder der Orientierungen ganz belanglos sind.

Die Werte von μ und k in der Arbeit von Herrn Kornetzki sind dieselben wie in meiner ersten Arbeit. Es ist leicht verständlich, daß die Kurve von A_{11} in meiner Arbeit über die Abhängigkeit von dem Dimensionsverhältnis mit der Kurve des Längseffekts von Herrn Kornetzki (Fig. 2), außer der Verschiebung der Ordinatenskale, vollständig übereinstimmt.

Sendai, Physikalisches Institut der Tohoku-Universität, März 1934.

Berichtigung zu dem Artikel: Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches.[1])

Von **Ludwig Baumgardt** in Berlin.

Ich werde darauf aufmerksam gemacht, daß die Streifenverschiebung, welche Absoluttheorie und Lorentz-Hypothese vom „entscheidenden" Michelson-Versuch fordern, ***n*mal** so groß ist als von mir errechnet:

Die den Nenner des Ausdruckes (3) für die Verschiebung bildende Wellenlänge des Lichtes im stark brechenden Mittel (n) ist irrtümlich mit dem Vakuumwert λ statt mit λ/n angesetzt worden.

Die richtiggestellte Beziehung (3) lautet demnach

$$\Delta Z = 2\frac{l}{\lambda/n}[\beta]^2\left[1-\left(\frac{1}{n}-\alpha\right)^2\right] = 2l[\beta]^2\underbrace{\left[n\frac{1-\left(\frac{1}{n}+\lambda\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\right)^2}{\lambda}\right]}_{\text{Optischer Faktor}}.$$

In der *Zusammenstellung* für das Ausführungsbeispiel wird, da $n = 1{,}6241$, der Optische Faktor statt 12730 richtig 20675 und die Streifenverschiebung statt 6,25 richtig 10,15.

---

[1]) ZS. f. Phys. **90**, 327, 1934.

Autorenregister.

Ambrosen, J. Über den aktiven Phosphor und das Energiespektrum seiner β-Strahlen S. 43.

Apelt, Gerhard. Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfähigkeit von Glasstäben. S. 336.

Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Einige Interferenzversuche mit Ultraschallwellen. S. 418.

Bartelt, O. Zur Kenntnis des Selen-Funkenspektrums Se II. S. 444.

— s. Meißner, K. W.

Barth, Hans. Über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ Å und das Kernmoment der Cäsiumatome. S. 272.

Baumgardt, Ludwig. Berichtigung zu dem Artikel: Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches. S. 819.

Bechmann, R. Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Medien, insbesondere in Quarz mittels piezoelektrischer Erregung. S. 670.

Becker, A. und Schaper, Ilsemarie. Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. II. S. 422.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Beutler, H. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VII. Das Rubidiumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(4p)^6$-Schale (Rb I^b). S. 131.

— und Demeter, W. Über die Absorptionsserien des Thallium-Bogenspektrums (Tl I) und ihren Störungsterm $6s\ (6p)^2\ {}^4P_{1,2}$. S. 143.

— — Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VIII. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der $(6s)^2$-Schale (Tl I^b). S. 202.

Beutler, H. und Demeter, W. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. IX. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Tl I^c). Anhang: Vergleich des Tl I^c-Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung. S. 218.

Bomke, Hans. Über die Natur der metallischen Bindung. S. 400.

Braunbek, Werner. Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode. S. 184.

Bünger, Walter. Über die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen. S. 679.

Câmpan, T. I. Über die Stromverteilung an der Kathode einer Glimmentladung. S. 111.

David, E. Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen. S. 289.

Deaglio, R. Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten. S. 657.

Demeter, W. s. Beutler, H.

Döpel, R. Atomzertrümmerungsversuche mit H und He an leichten Elementen. S. 796.

Eckstein, L. s. Meißner, K. W.

Fürth, Reinhold und Zuber, Rudolf. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VI. Die Neukonstruktion eines Mikrodiffusionsapparates zur Diffusionsmessung an ungefärbten und gefärbten Flüssigkeiten. S. 609.

Gerlach, W. und Siebertz, K. Über Edelgas-Quecksilberlampen. S. 37.

Glaser, Walter. Stationäre Trägheitsfelder in beschleunigten Bezugssystemen. S. 169.

Grünert, Horst. Die elektrolytische Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen. S. 49.

Güntherschulze, A. Der Ionenmanteleffekt in Gasentladungen. S. 724.

— und Betz, Hans. Die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken. S. 70.

Gupta, A. K. Sen. Das Bandenspektrum des Manganoxyds. S. 471.

Hayasi, Takesi. Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Theorie der Magnetostriktion". S. 818.

Hedfeld, K. s. Scheib, W.

Helbig, Kurt. Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle. Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung. S. 573.

Hellmann, R. Der Koeffizient der Elektronenionisierung für Stickstoff bei geringem Druck. S. 556.

— Die Quarzlampe als Vorionisator. S. 569.

Hertz, G. Ein Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf. S. 810.

Herzberg, G. und Spinks, J. W. T. Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (C_2H_2). S. 386.

Herzberger, M. Über ein Dualitätsprinzip in der Optik. S. 323.

Hettner, G., Pohlman, R. und Schumacher, H. J. Die Struktur des Ozon-Moleküls und seine Banden im Ultrarot. S. 372.

Hiedemann, E. s. Bachem, Ch.

— und Seifen, N. Optischer Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes und der starken Abflachung seiner Resonanzkurve durch Flüssigkeitsdämpfung. S. 413.

Jacobsen, J. C. Eine Vorrichtung zur Messung schwacher Ionisierungsströme. S. 167.

Jacyna (Jacyno), Witold. Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. S. 349.

Jacyna (Jacyno), Witold. Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems der präliminaren Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung. S. 353.

Jaeckel, R. Versuche mit Neutronen aus Aluminium und Beryllium. S. 493.

Jaumann, Johannes und Stipa, Viktor. Eine neue Methode zur Messung der Elektrostriktion von Gasen. S. 685.

Jentzsch, Felix und Steps, Hans. Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen. S. 151.

Jordan, P. Austauschprobleme und zweite Quantelung. S. 284.

Körwien, Hanns. Die Dispersion des Heliums im Grundzustand nach der Wellenmechanik. S. 1.

Lay, H. Die Fluoreszenzausbeute des *L*-Gebiets. S. 533.

— Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen. S. 551.

Leiss, Carl. Bemerkungen über die Lichtstärke bei Spektralapparaten, Spektrographen und Monochromatoren. S. 816.

Ludloff, H. Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die im ganzen Temperaturgebiet gültig ist. S. 742.

Majumdar, R. C. Die Transportphänomene in einem ionisierten Gas. S. 706.

Mattauch, J. Zur Systematik der Isotopen. S. 361.

Meißner, K. W., Bartelt, O. und Eckstein, L. Über das Selen-Bogenspektrum Se I. S. 427.

Meyeren, W. v. Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken. II. S. 727.

Mie, Kurt. Über Resonanz-Bandenzüge des HD-Wasserstoffs im Gebiet 1650 bis 1000 Å. S. 475.

Mönch, G. Voltaspannung und Thermospannung des Cu_2O. S. 124.

— Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. S. 264.

— und Stühler, R. Beiträge zum Kristallphotoeffekt. S. 253.

Mrozowski, S. Absorptionsmessungen in den Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe. S. 600.

Nagy, Béla v. Sz. Ein Verfahren zur Gewinnung von Atomformfaktoren. S. 105.

Perucca, E. Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle. S. 660.

Picht, Johannes. Das Huygenssche Prinzip in Anwendung auf Zylinderwellen. S. 717.

Pip, Otto. Über das anodische Verhalten des Thalliums in den Halogenwasserstoffsäuren. S. 329.

Podaschewsky, M. N. Über die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzkristalls. S. 97.

Pohlman, R. s. Hettner, G.

Poser, Edgar. Farbenzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen. S. 593.

Rodloff, Günther. Über die Ultraviolettabsorption an Kaliumnitrat, Nitriten und Schwefelkohlenstoff bei tiefen Temperaturen. S. 511.

Schallamach, A. s. Suhrmann, R.

Schaper, Ilsemarie s. Becker, A.

Scheib, W. und Hedfeld, K. Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10381 Å. S. 792.

Schumacher, H. J. s. Hettner, G.

Seidl, F. Elektrische Leitfähigkeit von Bernstein bei verschiedenen Drucken. S. 318.

Seifen, N. s. Hiedemann, E.

Siebertz, K. s. Gerlach, W.

Sitte, Kurt. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VII. Über eine Abänderung der Zuberschen Mikrodiffusionsmethode zur Diffusionsmessung bei sehr kleinen Konzentrationen. S. 617.

Sitte, Kurt. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VIII. Zur Theorie der „Grenzschicht" verdünnter Elektrolytlösungen. S. 622.

— Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IX. Experimente über die gegenseitige Diffusion verdünnter Elektrolytlösungen. S. 642.

— Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. X. Theoretische Bemerkungen über die Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen. S. 651.

Spinks, J. W. T. s. Herzberg, G.

Steensholt, Gunnar. Über die Stabilität der Ionengitter. S. 765.

Steps, Hans s. Jentzsch, Felix.

Stipa, Viktor s. Jaumann, Johannes.

Stühler, R. s. Mönch, G.

Suhrmann, R. und Schallamach, A. Über die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes reiner und mit Fremdatomen besetzter Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen. S. 775.

Świętosławska, Janina. Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes. S. 354.

Tammann, G. Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und seiner KJ-Lösungen von der Temperatur. S. 410.

Thierbach, Gerhard. Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe. S. 344.

Upmark, Aug. Elektrische Spitzenwirkungen bei sphärischen Leitern atomarer und subatomarer Größe. S. 737.

Woltersdorff, Wilhelm. Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot. S. 230.

Zimmermann, G. Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion. S. 767.

Zuber, Rudolf s. Fürth, Reinhold.